Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie

Heinrich Biltz

Chem 2008.58

Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

GEORGE HAYWARD, M.D.,

OF BOSTON,

(Class of 1809).

28 July, 1900.

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Experimentelle Einführung

in die

Unorganische Chemie

von

Heinrich Biltz

KIEL

Königliches chemisches Universitäts-Laboratorium

1898

Digitized by Google

Chem 2008.75

HARVARD COLLEGE
JUL 28 1900
LIBRARY.

Hayward fund

Die »experimentelle Einführung in die unorganische Chemie« ist als Manuscript gedruckt; der Verfasser behält sich jedes Recht, namentlich das der Übersetzung, vor.

Druck von A. F. Jensen in Kiel.

Digitized by Google

Inhalt.

Seite

Einleitung 1
Filter und Filtrieren 3
Bearbeitung des Glases 4
Gebrauch des Lötrohres 7
Kork bohren 9

Säuren (theoretischer Abschnitt) 10
Salzsäure und Chlor 11
Chemische Reaktionen (theoretischer Abschnitt) 14
Schwefelsäure 15
Salpetersäure 17
Kohlensäure 19
Schwefelwasserstoffsäure 21
Sulfide (theoretischer Abschnitt) 23
Phosphorsäure 24

Basen (theoretischer Abschnitt) 27
1. Alkalimetalle 28
Natrium 28
Nomenklatur (theoretischer Abschnitt) 32
Kalium 33
Ammonium 35
2. Erdalkalimetalle 38
Kalcium 38
Strontium 41
Baryum 41
Grad der Löslichkeit (theoretischer Abschnitt) 43
Theorie der wässerigen Lösungen (theoretischer Abschnitt) . . . 44
3. Magnesiumgruppe 47
Magnesium 47
Zink 49
Kadmium 51

Digitized by Google

4. Eisengruppe 52
Aluminium 53
Metalloxydalkaliverbindungen (theoretischer Abschnitt) 55
Eisen 56
Eisencyanverbindungen 59
Doppelsalze und komplexe Salze (theoretischer Abschnitt) . . . 61
Kobalt 63
Nickel 65
5. Chromgruppe 67
Chrom 67
Molybdän 71
Uran 72
Mangan 73
Oxydation (theoretischer Abschnitt) 76
Reduktion (theoretischer Abschnitt) 77
6. Kupfergruppe 78
Kupfer 79
Quecksilber 82
Merkurichlorid und Merkuricyanid 85
Silber 86
7. Zinngruppe 88
Zinn 88
Kolloïdaler Zustand (theoretischer Abschnitt) 90
Blei 91
8. Arsengruppe 93
Arsen 94
Antimon 98
Wismut 101

Seltenere Säuren 102
Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure 102
Cyanwasserstoffsäure 103
Fluorwasserstoffsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure 104
Chlorsäure 106
Jodsäure 106
Kieselsäure 107
Salpetrige Säure 107
Borsäure 108
Schweflige Säure 109
Thioschwefelsäure 110

Auf Seite 44, Zeile 23 v. u. ist statt $\overline{SO}_4$ zu lesen: $\overline{S}\overline{O}_4$.

Digitized by Google

Einleitung.

Zum flotten Arbeiten im chemischen Laboratorium sind einige Hilfsmittel nötig, die der Practikant sich auf seinem Arbeitsplatze zu halten hat: nämlich eine Schere zum Schneiden von Filtrierpapier, eine dreikantige Feile zum Glasschneiden, eine Rundfeile zum Glätten und Erweitern von Löchern in Korken; die Rundfeile sei an ihrer stärksten Stelle noch nicht ganz bleistiftdick; ferner Pincette, Lötrohr, Reagenzglasklemme, mit der warme Reagenzgläser gefasst werden, Platindraht, Platinblech und einige einseitig geschlossene Glasröhrchen, deren Anfertigung auf den nächsten Seiten beschrieben ist. Dazu kommen Reagenzgläser mit Gestell, Trichter, Kölbchen, einige Glasstäbe mit rund geschmolzenen Enden, kleine Bechergläschen, eine Spritzflasche aus Glas, Porcellantiegel und Abdampfschalen, schliesslich ein Kochgestell, ein Filtriergestell und ein Gasbrenner. Bequem ist in vielen Fällen ein Spatel aus Glas, Porcellan, Reinnickel oder Horn; teuerer und besser ist ein kleiner Platinspatel[1]) mit Holzstiel; vernickelte Instrumente sind im chemischen Laboratorium nicht brauchbar.

Das Platinblech hebt man zweckmässig in einem kleinen Becherglase unter salzsäurehaltigem Wasser auf; so hält es sich immer rein. Den Platindraht schmelzt man in die Spitze eines Glasstäbchens ein und bewahrt ihn in einem mit salzsäurehaltigem Wasser gefüllten Reagenzglase auf.

Alle Glassachen seien stets sauber. Bechergläser werden gereinigt, ausgetrocknet und — die Öffnung nach unten — auf Filtrierpapier, mit dem der Schrank zum Teil auspapiert ist, aufbewahrt. Die gereinigten und getrockneten Kölbchen bewahrt man mit einem Kork verstopft oder mit etwas Filtrierpapier, das über den Rand geknifft ist, gegen Staub verschlossen auf. Die Reagenzgläser werden stets sofort nach den Versuchen gereinigt. Dazu reicht meist Wasser und eine Gänsefeder aus; zur Entfernung fest haftender Niederschläge nimmt man eventuell einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zu Hilfe. Diese Reinigung gelingt fast immer leicht und schnell, wenn sie bald vorgenommen wird, ist aber oft recht

[1]) In der von Prof. Gattermann empfohlenen Form zum Preise von etwa 6 M. bei C. Desaga in Heidelberg zu haben.

Digitized by Google

mühsam und zeitraubend, wenn sie bis zum nächsten Tage verschoben wird. Zum Abtropfen stelle man die Reagenzgläser verkehrt auf die Zapfen, die zu diesem Zwecke an der Hinterseite des Gestells angebracht sind, oder man stelle sie ebenfalls in verkehrter Stellung in die Öffnungen des Reagenzglasgestells hinein. Man halte sich stets einige trockene Reagenzgläser vorrätig, weil solche zu manchen Versuchen nötig sind.

Durch Befolgen dieser Vorschriften kann man sich viel Zeitverlust und viele Misserfolge ersparen. Es ist dringend nötig, dass man sich bei chemischen Arbeiten von Anfang an an die grösste Sauberkeit gewöhne.

Fast alle Reactionen werden in Reagenzgläsern ausgeführt. Man gewöhne sich von vornherein daran, zu jeder Reaction nur wenig Substanz zu nehmen. Von einigen Ausnahmen abgesehen, reicht man mit $^1/_2$ bis 1 cm^3 vollständig aus. Man halte sich an diese Vorschrift nicht nur der Substanzersparnis halber, sondern vor allem auch deswegen, weil man so viel schneller zum Ziele kommt.

Wichtig ist es auch, dass man sich von vornherein darin übt, Gewichte und Maasse abzuschätzen. Es empfiehlt sich, ein Reagenzglas zunächst leer, dann zum Fünftel, zur Hälfte, schliesslich ganz mit Wasser gefüllt zu wägen, um dadurch eine Vorstellung vom Inhalte eines Reagenzglases und seiner Teile zu erhalten. Auch empfiehlt es sich, ein Reagenzglas durch Einwägen von 1, 2, 3 etc. cm^3 Wasser zu kalibrieren und die betreffenden Höhen durch aufgeklebte Papierstreifen zu markieren. Ein solcher Messcylinder ist oft verwendbar.

Das allerwichtigste Erfordernis für ein erfolgreiches und flottes Durcharbeiten dieses Leitfadens ist das häusliche Studium. Kein Abschnitt möge im Laboratorium vorgenommen werden, ehe er nicht sorgfältig unter Hinzuziehung eines Lehrbuches der Chemie zu Hause durchgearbeitet und aufgeklärt ist. Namentlich bieten die Metalle des vierten und fünften Abschnittes so komplicierte Verhältnisse, dass ein volles Verständnis nur unter Mithilfe einer eifrigen Arbeit am Schreibtische zu erzielen ist.

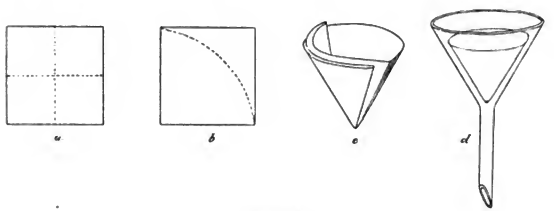
Im folgenden sind möglichst eingehende Angaben über die Anstellung der Versuche gegeben, die der Practikant aber vielfach durch eigene Beobachtungen noch ergänzen wird; zu diesbezüglichen Bemerkungen ist am Rande Platz. Zahlreich sind in den experimentellen Teil theoretische Abschnitte eingestreut, deren Studium vielfach Aufklärung geben wird; diese theoretischen Abschnitte sind in Petit gesetzt worden.

Wer sich über die theoretischen Verhältnisse, die in diesem Leitfaden vielfach etwas anders dargestellt sind, als in den älteren Lehrbüchern der Chemie üblich ist, näher unterrichten will, sei auf »Die wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie von W. Ostwald« verwiesen.

Digitized by Google

Filter und Filtrieren.

Zur Herstellung von »glatten Filtern« knifft man einen Bogen Filtrierpapier in gleichen Abständen fünfmal parallel zu zwei an einander stossenden Seiten; durch Aufschneiden der Knifflinen erhält man 25 kleine quadratische Papierblättchen. Ein solches Stück faltet



Figur 1.

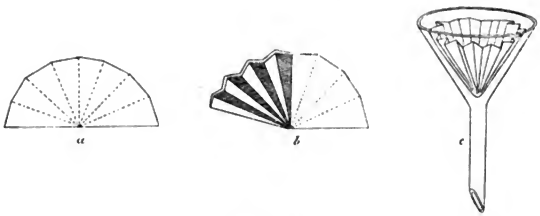
man zwei mal im rechten Winkel (Fig. 1a)[1]) und rundet die Ecken mit der Schere ab (Fig. 1b). Jetzt wird die Papierdüte geöffnet (Fig. 1c) und in einen Trichter gesteckt, dessen konischer Teil wenigstens um 1 cm höher ist als das Filter; auf keinen Fall darf das Filter über den Rand des Trichters hinausragen. Vor dem Filtrieren wird das Filter mit einigen Tropfen Wasser benetzt und an die Trichterwand fest angedrückt (Fig. 1d).

Für die qualitative Analyse und für präparative Arbeiten sind oft die »Faltenfilter« vorzuziehen, da sie ein schnelleres Filtrieren ermöglichen, namentlich dann, wenn es nicht darauf ankommt, den auf dem Filter gesammelten Niederschlag exakt auszuwaschen. Ein Faltenfilter (Fig. 2) wird ganz in der gleichen Weise begonnen wie das »glatte Filter,« nur wird das Quadrat noch zweimal im Winkel gefaltet bis zum $^1/_{16}$ Segment. Dann wird zum Halbkreise geöffnet (Fig. 2a) und von einer Seite beginnend jedes Achtel des Halbkreises aus freier Hand nochmals mit den Daumen, Zeige- und Langfingern beider Hände gekniffen, wobei die mit den Spitzen an einander gelegten

[1]) Fig. 1a ist im Vergleiche zu den übrigen Zeichnungen der Fig. 1 auf ein Viertel verkleinert wiedergegeben.

Digitized by Google

Langfinger als Unterlage dienen. In Fig. 2b ist die linke Hälfte des Filters so behandelt, die rechte noch nicht. Nun wird das Filter zur Düte geöffnet und in den Trichter eingesetzt (Fig. 2c). In der



Figur 2.

Herstellung von Faltenfiltern erhält man leicht so viel Übung, dass ihre Anfertigung kaum länger dauert als die Anfertigung eines glatten Filters.

Beim Filtrieren giesst man das Filter nie ganz voll, damit nichts über den Rand des Filters steige. Mit dem Auswaschen, zu dem die Spritzflasche verwendet wird, beginnt man erst, wenn alle Flüssigkeit aus dem Filter abgelaufen ist, und lässt auch später das Filter jedesmal erst ganz abtropfen, ehe man weiteres Waschwasser aufspritzt. Die Hauptregel für ein Auswaschen ist: oftmals mit je wenig Wasser auswaschen und jedesmal möglichst ablaufen lassen.

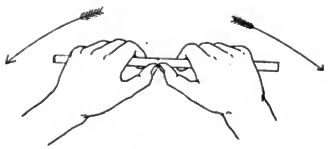
Da der Filtrationsprocess durch feinkörnige Niederschläge verlangsamt wird, ist es öfters empfehlenswert, die Fällung im Glase absitzen zu lassen, darauf zunächst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit, ohne diesen aufzuwirbeln, durch das Filter abzugiessen, und erst dann den Niederschlag mit etwas Wasser aufs Filter zu spülen. Man nennt dies Verfahren »Decantieren«; es gelingt bei schweren Niederschlägen leicht.

Die Bearbeitung des Glases.

Der Chemiker ist beim Zusammenstellen von Apparaten und bei anderen Gelegenheiten oft in der Lage, Glasröhren biegen zu müssen, sie zuzuschmelzen, Bruchstellen abzurunden etc. Es ist sehr erwünscht, wenn er sich darin bald eine gewisse Fertigkeit aneignet. Im folgenden seien dazu einige Fingerzeige gegeben; besser als aus ihnen wird man durch Zusehen bei einem Geübten die Sache lernen.

Digitized by Google

Glasrohr schneiden. Glasröhren bis zu 1 cm Durchmesser zerschneidet man in folgender Weise. Mit einer scharfen dreikantigen Feile oder mit einem Glasmesser wird das Glasrohr zum Fünftel bis Viertel seines Umfanges mit einem Einschnitte versehen: dann fasst man es voll mit beiden Händen an der Einschnittstelle, so dass die sich berührenden Daumenspitzen dieser gegenüber stehen, und bricht unter leisem Ziehen das Rohr auseinander; bricht das Rohr nicht bei leisem Druck, so muss man die Einschnittstelle vertiefen.



Figur 3.

Abkröseln. Sollte ausnahmsweise das Ende des abgeschnittenen Glasrohrstückes nicht eben sein, so kann man die hervorragenden Teile durch »Abkröseln« entfernen. Man benutzt dazu eine kleine Flachzange, mit der man nach und nach das Vorstehende in kleinen Partieen mit einer Abziehbewegung abbröckelt. Auf jeden Fall muss diese Abzieh-(brech)bewegung nach dem Innern der Röhre zu gerichtet sein, weil sonst regelmässig zu grosse Stücke ausbrechen.

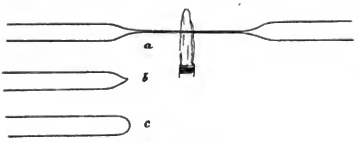
Figur 4.

Enden abrunden. Bei jedem Glasrohre, das zu einem Apparate verwandt werden soll, müssen die scharfkantigen Bruchstellen des Glases abgerundet werden. Dies macht man einfach dadurch, dass man das Ende des Rohres in der leuchtenden Flamme des Gebläses (d. h. ohne Luftzufuhr) 2 bis 4 cm weit anwärmt und dann das äusserste Ende des Rohres in der entleuchteten Gebläseflamme unter beständigem Drehen erweicht; dabei schmilzt der Rand glatt. Man hüte sich, ein zu grosses Stück des Glasrohres zu erweichen, weil sonst leicht der Durchmesser des Rohres durch Einfallen der erhitzten Teile am Ende enger wird. Die Enden von weiteren Röhren werden in gleicher Weise abgerundet, nur muss dann der nächstliegende Teil des Rohres sehr sorgfältig angewärmt werden, da er andernfalls gern einspringt.

Herstellung einseitig geschlossener Glasröhrchen. Zu Glüh- und Sublimationsversuchen verwendet man vielfach einseitig geschlossene Röhrchen. Zu ihrer Herstellung schneidet man ein Glasrohr von etwa 6 mm äusserem Durchmesser in etwa 10 cm lange Stücke. Ein solches Stück erweicht man in der Mitte unter fortwährendem Drehen in der Gebläseflamme; wenn das Glas ganz weich geworden ist, nimmt man es aus der Flamme und zieht es sofort so

Digitized by Google

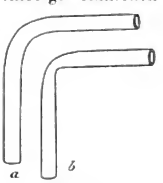
aus, dass ein etwa 10—15 cm langes dünnes Glasröhrchen die beiden weiteren Enden verbindet. Dieser dünne Teil wird nun in der Mitte noch einen Augenblick in die Flamme gehalten (Fig. 5a), dadurch erweicht und auseinander gezogen. Jetzt nimmt man die eine Hälfte, erweicht unter beständigem Drehen die Verjüngungsstelle und zieht den Glasfaden ab, so dass das etwa 5 cm lange Röhrchen jetzt verschlossen ist (Fig. 5b). Um den zunächst zugespitzten und unebenen Verschluss abzurunden, erhitzt man das Ende nochmals unter beständigem Drehen und bläst nach dem Herausnehmen aus der Flamme mit dem Munde vorsichtig auf; dies wird, wenn nötig, wiederholt, bis das Glasröhrchen durch eine gleichmässig dicke Rundung geschlossen ist (Fig. 5c).



Figur 5.

In gleicher Weise können Reagenzgläser, deren Boden zerbrochen ist, repariert werden.

Glasrohr biegen. Zum Biegen von Glasrohr verwendet man die nicht zu hoch brennende, leuchtende Flamme eines gewöhnlichen Schnittbrenners, nicht aber den Bunsenbrenner; mit der Gebläseflamme können nur Geübtere ein Glasrohr gut biegen. Das zu biegende Glasrohr hält man unter beständigem Drehen in den mittleren Teil der Flamme, so dass das Rohr mit seiner Längsrichtung in der Ebene der Flamme liegt und ein etwa 3 cm langes Stück gleichmässig erhitzt wird. Sobald das Rohr zu erweichen beginnt, fängt man an, langsam zu biegen; während des Biegens wird unter andauerndem Drehen weiter erwärmt. Biegt man zu rasch, so bekommt das Rohr einen Knick (Fig. 6b) und bricht später leicht an dieser Stelle. Recht vorsichtig muss man sein, wenn das Rohr stärker als rechtwinklig gebogen werden soll; man hüte sich dabei, die Mitte der Biegestelle zu stark zu erwärmen.



Figur 6.

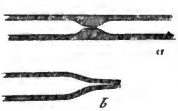
Nach dieser Vorschrift stelle man sich ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr her, dessen Schenkel etwa 4 und 12 cm lang sind; dies Rohr wird bei der Analyse zum Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Flüssigkeiten benutzt.

Glasröhren, die einen grösseren Durchmesser als 8 mm haben, müssen unter wiederholtem Aufblasen mit Hilfe des Gebläses gebogen werden; dazu ist aber grössere Übung nötig.

Spitze ausziehen. Um eine Spitze für eine Spritzflasche oder Bürette zu machen, darf man nicht so verfahren, wie es bei

Digitized by Google

der Herstellung der einseitig geschlossenen Röhrchen beschrieben ist, weil der zugespitzte Teil des Rohres dabei zu dünnwandig wird. Man muss vielmehr das auszuziehende Glasrohr unter fortwährendem Drehen solange in der Flamme erhitzen, bis das Rohr an der erhitzten Stelle dickwandig geworden ist (Fig. 7a). Hierzu ist einige Übung nötig, denn es ist nicht ganz leicht, die sehr weich gewordene Glasmasse ruhig und gleichmässig in der Flamme zu drehen, ohne dass man sie deformiert. Hat das Glasrohr etwa doppelte Wandstärke erlangt, so nimmt man es aus der Flamme und zieht langsam aus, bis die gewünschte Verjüngung erreicht ist. Nach dem Erkalten schneidet man die zwei Spitzen ab und schmelzt die Ränder rund. Die Herstellung solcher Spitzen ist die beste Vorübung für complicitertere Glasarbeiten, weil man dabei lernt, eine erweichte Glasmasse ruhig in der Flamme weiter zu glühen, was, wie gesagt, geübt sein muss, wenn es gut gelingen soll.



Figur 7.

Gebrauch des Lötrohres.

Das früher viel benutzte Lötrohr findet im chemischen Laboratorium jetzt nur noch wenig Verwendung — vielleicht weniger, als im Interesse der Sache liegt. Das Lötrohr dient dazu, eine kräftige Stichflamme horizontal zu treiben, damit Substanzen, die auf einer die Wärme schlecht leitenden Unterlage, gewöhnlich einem Stück Holzkohle, liegen, hoch erhitzt werden können. Durch Regulierung der Luftzufuhr gelingt es dem Geübten leicht, in der Flamme einen Überschuss an unverbrannten Gasen oder an sauerstoffhaltiger Luft vorherrschen zu lassen; man unterscheidet demnach eine reducierend wirkende »Reductionsflamme« und eine oxydierend wirkende »Oxydationsflamme.« Die beiden Flammen sicher und rein zu erzeugen, ist nicht leicht und erfordert viel Übung; ebenso, sie längere Zeit ununterbrochen zu erhalten; man muss dabei durch die Nase atmen, ohne dass der mit dem Munde erzeugte Luftstrom unterbrochen wird; die dazu nötigen Einzelheiten lassen sich schlecht beschreiben; Hauptsache ist, dass man die Backen und die Brust möglichst aufbläst und nie vollkommen ausatmet. Am besten benutzt man als Flamme eine Öllampe mit flachem Dochte; für unsere Zwecke genügt die nicht ganz entleuchtete Flamme des Bunsenbrenners. Um eine Oxydationsflamme zu erhalten, führt man die Spitze des Lötrohres 1 bis 2 cm über der Mündung des Brenners mitten in die Flamme ein und bläst kräftig, so dass aus der Brennerflamme ein Flammenspitzchen seitlich geblasen wird; in ihm erkennt

Digitized by Google

man deutlich einen kurzen, inneren Kegel und den ihn zum Teil umhüllenden, zum Teil fortsetzenden Flammenmantel: den eigentlichen Oxydationsraum. Zur Erzeugung einer Reductionsflamme taucht man die Spitze des Lötrohres nicht in die Flamme des Bunsenbrenners ein, sondern führt sie nur an diese heran und bläst gelinde, so dass ein grosser Teil der Flamme, in dem sich weder ein innerer Kern, noch ein äusserer Mantel erkennen lässt, zur Seite schlägt.

Wie schon gesagt, lernt man die Verwendung des Lötrohres am besten von einem Geübten.

In vielen Fällen, namentlich bei der Herstellung von Phosphorsalzperlen, genügt statt des Lötrohres die Flamme des Bunsenbrenners. An dieser erkennt man leicht einen inneren grossen Kern, der aus einem Gemische von Leuchtgas und der von unten in den Brenner eingeströmten — zur Verbrennung des Leuchtgases unzureichenden — Menge Luft besteht; der Kern leuchtet an seiner Spitze schwach, falls man etwas weniger Luft unten zuströmen lässt. Dieses leuchtende Spitzchen stellt einen Reductionsraum dar, ebenso wie die innere Begrenzung des ganzen Kegels. Der innere Kegel ist mit einem dünnen Verbrennungsmantel umgeben, der nach oben in ein grösseres, den oberen Reductionsraum überdeckendes Spitzchen ausläuft. Dieser Raum ist ein Oxydationsraum, da in ihn von aussen Sauerstoff einströmt. Er ist der heisseste Teil der Bunsenflamme; der innere Kern der Flamme dagegen ist kalt, da in ihm eine Verbrennung nicht vor sich geht. Man überzeugt sich davon leicht, wenn man ein Streichholz ohne Kuppe quer durch die Flamme hält; nimmt man es bald wieder heraus, so sieht man, dass der in der Mitte der Flamme gewesene Teil unverändert geblieben ist, während vor und hinter ihm, da wo das Hölzchen den Mantel der Flamme schnitt, Bräunung und Verkohlung eingetreten ist. Dadurch, dass man eine Phosphorsalzperle in den Oxydationsraum hält, erhält man Oxydationsperlen, dadurch, dass man sie in den Reductionsraum hält, Reductionsperlen, die man zweckmässig im innersten, kalten Teil der Flamme erkalten lässt, um eine nachträgliche Oxydation zu verhindern.

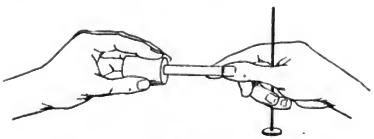
Auf jeden Fall erhält der Geübte mit dem Lötrohre bessere Oxydations- und Reductionswirkungen, als mit dem Gasbrenner allein zu erzielen sind.

Kork bohren.

Um in einen Kork ein Loch zu bohren, wählt man einen Korkbohrer, der etwas enger ist, als das gewünschte Loch sein soll, erwärmt seine Schneide etwas in der Flamme eines Bunsenbrenners

Digitized by Google

(auf keinen Fall bis zum Glühen) und setzt ihn auf die zu bohrende Stelle auf. Dabei hält man den Korkbohrer in der vollen rechten Hand, ihn gegen die Handfläche stemmend, und den Kork mit den Fingerspitzen der linken Hand. Nun wird gebohrt, indem der Kork mit der linken Hand stets nach derselben Richtung gedreht und dabei leicht gegen den Korkbohrer gedrückt wird. Macht es Schwierigkeit, das Loch auf einmal durchzubohren, so zieht man den Bohrer heraus, entfernt aus ihm das Korkstöpselchen, erwärmt ihn nochmals und bohrt jetzt völlig durch. Auf jeden Fall muss das Bohren aus freier Hand geschehen; es darf dabei nicht etwa der Tisch als Unterlage benutzt werden, weil dabei sowohl der Tisch als auch der Korkbohrer leiden würde.



Figur 8.

Etwaige Beschädigungen des Korkbohrers, die kaum vorkommen, wenn in der angegebenen Weise verfahren wird, bessert man mit einem Korkbohrer-Schärfer oder einfach mit der Rund- und dreikantigen Feile aus.

Korke, die ein Kölbchen verschliessen sollen, wählt man stets etwas grösser aus, als zunächst nötig erscheint; durch vorsichtiges Pressen in einer Korkpresse unter öfterem Drehen des Korkes erweicht man den Kork, so dass er jetzt sich in den Hals des Kölbchens eindrehen lässt und nun einen festen Verschluss abgiebt. Soll durch einen solchen Kork ein Loch gebohrt sein, so erweicht man zunächst den Kork, bohrt dann das Loch und drückt schliesslich den durch das Bohren erweiterten Kork nochmals, während das Loch entweder durch die Rundfeile oder das entsprechende Korkbohrerröhrchen ausgefüllt ist.

Digitized by Google

Säuren.

Säuren sind wasserstoffhaltige Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann. Einbasische Säuren sind solche Säuren, in denen nur ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthalten ist (Salzsäure HCl; Salpetersäure HNO_3); zwei-, drei-, vierbasische Säuren enthalten zwei, drei, vier solcher Wasserstoffatome (Schwefelsäure H_2SO_4; Phosphorsäure H_3PO_4; Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$).

Beim Ersatz der Säurewasserstoffatome durch Metallatome entstehen aus den Säuren die Salze (Erste Definition von Salzen). Neutrale Salze entstehen aus den Säuren dadurch, dass aller überhaupt durch Metall ersetzbarer Wasserstoff durch Metall ersetzt wird (z. B. Kaliumchlorid KCl; Natriumsulfat Na_2SO_4; Natriumphosphat Na_3PO_4). Saure Salze sind Salze, in denen nicht aller ersetzbarer Wasserstoff durch Metall ersetzt ist (z. B. Natriumhydrosulfat $NaHSO_4$; Dinatriumhydrophosphat Na_2HPO_4). Eine weitere Reihe saurer Salze entsteht durch Zusammenlagerung von einer Molekel des neutralen Salzes und einer Molekel Säure, z. B. Kaliumhydrofluorid KHF_2; Natriumhydrofluorid $NaHF_2$.

Wässerige Lösungen der Säuren färben blaues Lakmuspapier rot und entfärben eine alkoholische Phenolphtaleïnlösung, die durch geringen Alkalizusatz rot gefärbt worden ist. »Sauere Reaction.«

Digitized by Google

Salzsäure und Chlor.

Salzsäure oder Chlorwasserstoff HCl ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft durch Wasseranziehung und Nebelbildung rauchendes Gas, das sich in Wasser sehr leicht löst. Die koncentrierte Salzsäure des Laboratoriums ist eine 35—40%ige, die verdünnte eine etwa 10%ige wässerige Lösung des Gases. Rohe Salzsäure enthält etwas Ferrichlorid und ist dadurch gelb gefärbt. In warmem Wasser, ferner in Lösungen ihrer Salze und in anderen Säuren ist Salzsäure weniger löslich als in reinem, kalten Wasser. Kleinere Mengen Salzsäuregas kann man deshalb durch Zutropfen von koncentrierter Schwefelsäure zu starker Salzsäure herstellen; grössere Mengen stellt man, wie es auch in den Fabriken geschieht, durch Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäure her.

Salzsäure löst viele Metalle unter Abgabe ihres Wasserstoffgehaltes auf, z. B. Eisen, Zink, Aluminium. Das in der Salzsäure enthaltene Chlor kann man durch Erwärmen mit Oxydationsmitteln frei machen.

Chlor zersetzt viele Farbstoffe und bleicht infolgedessen. In Jodiden und Bromiden verdrängt es die Halogene, diese in Freiheit setzend.

Salzsäure und alle ihre Salze geben in wässeriger Lösung mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Silberchlorid.

Man erhitze in einem Reagenzglase 1—2 cm^3 koncentrirte Salzsäure (10—20 Tropfen) unter dem Abzuge; es entweicht feuchter Chlorwasserstoff. [1])

Zu 1—2 cm^3 koncentrirter Salzsäure, die sich in einem Reagenzglase befinden, giesse man ebenfalls unter dem Abzuge aus einem zweiten Reagenzglase nach und nach etwa das doppelte Volumen koncentrierter Schwefelsäure. Es entwickelt sich unter starkem Aufschäumen ein reichlicher Strom von Chlorwasserstoff.

Eine Federmesserspitze voll Kochsalz erhitze man mit etwa 1 cm^3 koncentrirter Schwefelsäure im Reagenzglase unter dem Abzuge. Es entweicht Chlorwasserstoff, den man bei dieser Darstellungsmethode ganz wasserfrei erhält.

$$2\ NaCl + H_2SO_4 = 2\ HCl + Na_2SO_4$$

---

[1]) Beim Erhitzen von Flüssigkeiten im Reagenzglase, besonders von gasgesättigten Flüssigkeiten oder solchen, in denen feste Partikelchen ausgeschieden sind, ist das Reagenzglas leicht und andauernd zu bewegen; durch die leichten Schüttelbewegungen wird einem Siedeverzuge und dem Hinauskochen der Flüssigkeit aus dem Rohre vorgebeugt. Ausserdem werden dadurch die Wände des Rohres innen, soweit sie erhitzt werden, andauernd mit Flüssigkeit befeuchtet, wodurch eine Überhitzung des obersten Randes der Flüssigkeit vermieden wird. Beim Kochen im Reagenzglase halte man stets die Mündung von sich und anderen Personen ab, damit niemand verbrüht werde, falls doch einmal ein Herauskochen stattfindet.

Digitized by Google

In ein etwa 50 cm^3 fassendes Kölbchen bringe man etwa 4 gr granuliertes Zink, befeuchte es mit einigen Tropfen Wasser und übergiesse es mit soviel koncentrierter Salzsäure, dass die Metallstücke eben bedeckt sind. Sofort decke man auf den Hals des Kölbchens einen Trichter — die Öffnung nach unten und halte über den nach oben gerichteten Stiel des Trichters ein Reagenzglas, ohne es auf den Trichter selbst aufzusetzen. Nach $^1/_2$ bis 1 Minute hebe man das Reagenzglas hoch, verschliesse die Mündung sofort mit dem Daumen, drehe es verschlossen um und öffne es dicht an einer Flamme. Das Wasserstoffgas entzündet sich und brennt mit farbloser, kaum sichtbarer Flamme im Reagenzglase herab. Nachdem die Flamme vollkommen erloschen ist, halte man das Reagenzglas noch einmal, aber kürzere Zeit, über den Trichter, so dass die Luft aus ihm nur zum Teil verdrängt werde. Beim Entzünden explodirt nun der Inhalt des Reagenzrohres — je nach dem Mengenverhältnisse der Mischung (Knallgas) — mehr oder weniger lebhaft.

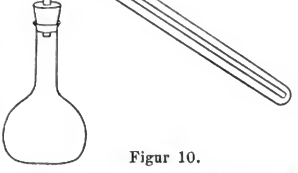
Figur 9.

In gleicher Weise löst sich Eisen, Aluminium, Zinn in starker Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung auf.

Man erwärme eine Federmesserspitze Bleisuperoxyd mit etwa 1 cm^3 koncentrierter Salzsäure im Reagenzglase unter dem Abzuge. Es entweicht Chlor, ein gelblich-grünes Gas von charakteristischem, unangenehmen Geruche. Chlor greift die Schleimhäute stark an; man hüte sich also, viel davon einzuatmen. Im Reagenzglase bleibt neben überschüssiger Salzsäure ein weisses krystallinisches Pulver, nämlich Bleichlorid, zurück.

$$4\ HCl + PbO_2 = 2\ H_2O + PbCl_2 + 2\ Cl.$$

Zur technischen Darstellung von Chlor wird statt des teueren Bleisuperoxyds das billige Mangansuperoxyd (Braunstein) verwandt. Man konstruiere sich einen kleinen Gasentwicklungsapparat nach Figur 10; das Kölbchen fasse 50 cm^3; das Glasrohr sei so zum Winkel von 65—75° gebogen, dass der eine Schenkel etwa 6, der andere etwa 16 cm lang ist; die Glasrohrenden seien rund geschmolzen. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, prüfe man durch Hineinblasen, ob er dicht schliesst.


Figur 10.

In diesen Apparat bringe man etwa 2 gr Braunstein und 5—7 cm^3 koncentrierte Salzsäure, verschliesse ihn und hänge ihn mit dem Glasrohr in ein zum Drittel mit Wasser gefülltes Reagenzglas, das man mit der Hand hält; man führe jetzt das frei schwebende Kölbchen

Digitized by Google

über eine kleine Gasflamme und erwärme allmälig. Zuerst entweicht Luft durch das vorgelegte Wasser, dann kommt Chlorgas, das zum Teil vom Wasser gelöst wird, dieses gelblich färbend. Es bildet sich Chlorwasser, das bis zu 0,4 % Chlor enthalten kann. Nach einigen Minuten fasst man den kleinen Gasentwicklungsapparat am Korke, nimmt das vorgelegte Reagenzglas fort und entfernt das Entwicklungskölbchen erst jetzt von der Flamme (würde man zuerst die Flamme entfernen, so würde das Chlorwasser leicht in den schnell erkaltenden Apparat zurücksteigen). Der Versuch ist unter einem Abzuge oder im Stinkraum auszuführen. Den kleinen Gasentwicklungsapparat hebt man sich gereinigt zu späteren Versuchen auf.

$$4\ HCl + MnO_2 = 2\ H_2O + MnCl_2 + 2\ Cl$$

In das den oberen Teil des Reagenzglases erfüllende Chlor halte man etwas rotes und blaues Lakmuspapier; es tritt Entfärbung des Lakmusfarbstoffes ein. Zu 1 cm^3 Indigolösung gebe man etwas Chlorwasser: sofort verschwindet die tiefblaue Farbe des Indigos und eine gelbrote von Zersetzungsprodukten des Indigos tritt auf. Man gebe zu einigen Tropfen Kaliumjodidlösung und zu einigen Tropfen Kaliumbromidlösung je einen Tropfen Chlorwasser; es tritt Braun- resp. Gelbfärbung von frei gewordenem Jod und Brom auf.

$$KJ + Cl = KCl + J$$
$$KBr + Cl = KCl + Br.$$

Man vermische einen Tropfen verdünnter Salzsäure mit einigen Kubikcentimetern destillierten Wassers und füge etwas verdünnte Silbernitratlösung hinzu; es entsteht ein weisser Niederschlag von Silberchlorid, der sich beim Umschütteln flockig zusammenballt. Er ist in Salpetersäure unlöslich, wird aber durch Zusatz von Ammoniak in Lösung gebracht.

$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$$

Man löse ein Körnchen Natriumchlorid in destilliertem Wasser auf, füge einige Tropfen Salpetersäure hinzu und alsdann etwas Silbernitratlösung. Es fällt Silberchlorid aus.

Zur Prüfung von Salzlösungen auf einen etwaigen Chloridgehalt setzt man stets etwas Salpetersäure hinzu, bis die Lösung stark sauer reagiert, weil aus neutralen Lösungen unlösliche Silbersalze anderer Säuren ausfallen können. Man stelle dies mit einem Tropfen Natriumkarbonatlösung fest, den man mit etwas Wasser und einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Es entsteht ein Niederschlag von Silberkarbonat, der sich aber auf Zusatz von Salpetersäure auflöst. Ist diese Lösung jetzt völlig klar, so war das Natriumkarbonat völlig frei von Natriumchlorid, bleibt eine Trübung, so enthielt es davon.

Zum Nachweise von Chloriden im Wasserleitungswasser setze man zu einem Reagenzglase voll Wasser einige Tropfen Salpetersäure und

Digitized by Google

etwas Silbernitratlösung. Eine Trübung zeigt geringe, ein Niederschlag grössere Mengen von Chloriden an.

Zur Anstellung aller dieser Versuche sind natürlich nur Reagenzgläser, die sorgfältig mit destilliertem Wasser ausgespült sind, zu verwenden.

Der Chlorwasserstoffsäure stehen die Jodwasserstoffsäure HJ, die Bromwasserstoffsäure HBr, die Cyanwasserstoffsäure HCN sehr nahe und verhalten sich in den meisten Reactionen wie jene. Eine experimentelle Untersuchung dieser Säuren soll erst später vorgenommen werden.

Chemische Reactionen.

Unter einer chemischen Reaction verstehen wir einen Vorgang, bei dem sich aus vorhandenen Körpern neue Körper bilden. Bei der Reaction zwischen Chlorwasserstoff und Silbernitrat bilden sich Silberchlorid und Salpetersäure.

Zwischen festen Körpern gehen Reactionen nur sehr langsam oder garnicht vor sich; schneller zwischen einem festen Körper einerseits und einem flüssigen oder gasförmigen Körper anderseits; am schnellsten in gasförmigen oder in flüssigen Gemischen. In der analytischen Chemie verwendet man fast ausschliesslich wässerige Lösungen.

Zum Erkennen von Körpern durch chemische Reactionen wendet man solche Reactionen an, bei denen Substanzen von recht augenfälligen Eigenschaften entstehen, also gefärbte Körper oder unlösliche Körper, die sich aus dem Gemisch ausscheiden (»charakteristische Reactionen«). Eine Reaction ist »empfindlich,« wenn sie schon mit Anwendung einer sehr geringen Menge Substanz ausführbar ist. So ist Silbernitrat ein empfindliches Reagenz auf Salzsäure, weil schon die geringste Menge Salzsäure sich mit ihm durch die Bildung eines charakteristischen Niederschlages von Silberchlorid bemerkbar macht; dieser Niederschlag ist von weisser Farbe, ist unlöslich in Salpetersäure und leicht löslich in Ammoniak. Er könnte nur mit dem Silbercyanidniederschlage verwechselt werden, der sich ebenso verhält; von diesem kann er aber durch gewisse, später zu beschreibende Reactionen unterschieden werden.

Für den analytischen Chemiker ist es von Wert, die chemischen Reactionen, die zur Erkennung einer Substanz verwendbar sind, kennen zu lernen, den Grad ihrer Zuverlässigkeit und die Bedingungen, unter denen sie eintreten, zu wissen.

Im folgenden sind die Reactionen meist durch Reactionsgleichungen fixiert. Das dabei nur als Lösungsmittel vorhandene Wasser ist in den Gleichungen stets weggelassen. Auch sind für auftretende Elementaratome nicht die Molekelformeln, sondern die Atomformeln geschrieben, also nicht H_2, sondern 2 H, weil dadurch die Gleichungen vielfach sich einfacher gestalten und bei der Reaction unzweifelhaft auch zunächst die einzelnen Atome frei werden, deren Zusammenlagerung als secundärer Vorgang aufzufassen ist.

z. B.: $NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$

$2\,NaCl + H_2SO_4 = 2\,HCl + Na_2SO_4$

$HgO = Hg + O.$

Digitized by Google

Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure ist eine farblose, geruchlose, dickölige Flüssigkeit. Die koncentrierte Schwefelsäure des Laboratoriums enthält 97—99 % Schwefelsäure, die verdünnte etwa 10 %. Rohe, koncentrierte Schwefelsäure enthält etwas Bleisulfat. Koncentrierte Schwefelsäure zerstört organische Stoffe unter Verkohlung. Beim Arbeiten mit Schwefelsäure ist also grosse Vorsicht und Sauberkeit nötig.[1]) Beim Verdünnen mit Wasser erwärmt sie sich stark.

Verdünnte Schwefelsäure löst viele Metalle (Eisen, Aluminium, Zink) unter Wasserstoffentwicklung zu deren schwefelsauren Salzen (›Sulfaten‹) auf;

$$H_2SO_4 + Fe = FeSO_4 + 2\,H$$

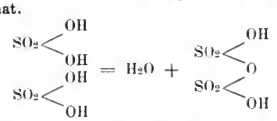
Koncentrierte Schwefelsäure löst die genannten Metalle und andere Metalle in der Kälte nicht auf, bei höherer Temperatur bildet sich auch Sulfat, der frei werdende Wasserstoff wirkt aber auf die überschüssige Schwefelsäure ein und reduciert diese zu Schwefeldioxyd.

$$\left.\begin{matrix} Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + [2\,H] \\ 2\,H + H_2SO_4 = 2\,H_2O + SO_2 \end{matrix}\right\}$$

Wird Zink statt Eisen verwandt, so geht der Reductionsprocess der zweiten Gleichung weiter und es entsteht Schwefel und sogar Schwefelwasserstoff.

$$6\,H + H_2SO_4 = 4\,H_2O + S$$
$$8\,H + H_2SO_4 = 4\,H_2O + H_2S$$

Während Salzsäure als sauerstofffreie Säure ein Anhydrid zu geben nicht imstande ist, entsteht aus Schwefelsäure ein solches: SO_3, ›Schwefelsäureanhydrid‹ oder ›Schwefeltrioxyd‹. Dieses ist ein farbloses Öl oder eine farblose krystallinische Masse, die an der Luft unter Wasseranziehung stark raucht. Durch Auflösen von Schwefelsäureanhydrid in koncentrierter Schwefelsäure erhält man die ›rauchende Schwefelsäure.‹ Theoretisch wird diese nicht als eine Auflösung, sondern als eine neue Verbindung ›Pyroschwefelsäure‹ aufgefasst, die man sich aus zwei Molekeln Schwefelsäure unter Abspaltung einer Molekel Wasser entstanden zu denken hat.



Die ›rauchende Schwefelsäure‹ des Handels ist ein Gemisch dieser Pyroschwefelsäure mit koncentrierter Schwefelsäure oder mit Schwefelsäureanhydrid.

Beim Erwärmen stösst die rauchende Schwefelsäure Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid aus.

Man giesse einige Tropfen koncentrierter Schwefelsäure auf ein Stück Filtrierpapier, das in einer Abdampfschale liegt; man werfe ein Stückchen Streichholz (ohne Kuppe natürlich) in ein Reagenzglas zu ein wenig koncentrierter Schwefelsäure. In beiden Fällen tritt unter Schwarzfärbung Zerstörung der organischen Substanz ein.

Zu 3 cm^3 Wasser giesse man aus einem zweiten Reagenzglase etwa das gleiche Volumen koncentrierter Schwefelsäure. Die Mischung

[1]) In Kleider frisst koncentrierte Schwefelsäure gewöhnlich Löcher, verdünnte erzeugt rote Flecke, die durch Betupfen mit Ammoniak — auch nach einiger Zeit noch — zu entfernen sind.

Digitized by Google

erwärmt sich stark. Man merke sich als Regel, dass bei Herstellung grösserer Mengen verdünnter Schwefelsäure stets die koncentrierte Säure langsam zum Wasser gegossen werden muss, nicht umgekehrt das Wasser zur Säure.

Man übergiesse in einem Reagenzglase etwas Zinkgranalien mit verdünnter Schwefelsäure, der man zweckmässig einige Tropfen koncentrierter Schwefelsäure beimischt. Das Zink löst sich zu Zinksulfat, und Wasserstoff entweicht.

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,H$$

Man erhitze in einem trockenen Reagenzglase eine Federmesserspitze Eisenspähne oder einige Stückchen Kupfer mit 10 Tropfen koncentrierter Schwefelsäure bis fast zum Sieden der Schwefelsäure. Es entweicht dann Schwefeldioxyd, das an seinem Geruche (Geruch nach brennendem Schwefel) zu erkennen ist.

Man erhitze im trockenen Reagenzglase ein Stückchen Stangenzink von etwa 1 cm Länge mit wenig koncentrierter Schwefelsäure so stark, dass eine Reaktion unter schwachem Aufschäumen beginnt. Die Reaktion geht dann meist ohne weitere Wärmezufuhr fort; sollte sie nachlassen, so werde sie durch erneutes Erwärmen wieder in Gang gebracht. Während sich in der Flüssigkeit festes Zinksulfat ausscheidet, bildet sich im oberen Teile des Reagenzglases ein gelber Beschlag und gelbe Tröpfchen von Schwefel scheiden sich ab — ein Beweis für das Vorhandensein von Schwefel in der Schwefelsäure; entweichendes Schwefelwasserstoffgas ist am Geruche zu erkennen. Granuliertes Zink oder Zinkspähne sind bei diesem Versuche nicht zu verwenden, da sie zu heftig einwirken. Der Versuch ist unter dem Abzuge anzustellen.

Zur Darstellung von Schwefeldioxyd lässt man am besten etwas Kupfer auf heisse Schwefelsäure einwirken. Man bringe in den zur Darstellung von Chlorwasser schon benutzten kleinen Gasentwicklungsapparat (Fig. 10) einige Stückchen Kupferblech zu 4 bis 5 cm^3 koncentrierter Schwefelsäure und erhitze in der beschriebenen Weise, vermeide aber sorgfältig ein Zurücksteigen des vorgelegten Wassers, da dieses auf die heisse Schwefelsäure explosionsartig einwirken würde. Man erhält im vorgelegten Reagenzglase eine wässerige Lösung von schwefliger Säure H_2SO_3.

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3.$$

Schweflige Säure ist ein kräftiges Reduktionsmittel, da sie das Bestreben hat, unter Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure überzugehen.

$$H_2SO_3 + O = H_2SO_4.$$

Um diese Wirkung der schwefligen Säure zu erproben, giesse man zu etwas Quecksilberchloridlösung das drei- bis vierfache Volumen Schwefligsäurelösung. Es fällt beim Erwärmen aus der zunächst

Digitized by Google

klaren Mischung weisses Mercurochlorid (Quecksilberchlorür), das sich später meist grau färbt, aus.

$$2\,HgCl_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2\,HgCl + H_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Man vermische ein halbes Reagenzglas koncentrierter roher Schwefelsäure mit ebensoviel Wasser und lasse die Mischung in einem Reagenzglase über Nacht stehen. Die schon bald nach dem Zusammengiessen entstandene Trübung von Bleisulfat, das in verdünnter Säure weniger löslich ist als in koncentrierter, hat sich dann zu Boden gesetzt; man giesse die Flüssigkeit vorsichtig vom Niederschlage ab, setze zum Rückstande etwas Wasser, etwas Ammoniak zur Neutralisation der noch vorhandenen Schwefelsäure und einige Tropfen Ammoniumsulfid. Die Masse färbt sich jetzt schwarzbraun, indem das weisse Bleisulfat $PbSO_4$ in Bleisulfid PbS übergeht. Durch diese Reaktion ist die Gegenwart von Blei in der rohen koncentrierten Schwefelsäure erwiesen.

$$PbSO_4 + (NH_4)_2S = PbS + (NH_4)_2SO_4$$

Man erhitze etwa 1 cm^3 rauchende Schwefelsäure in einem trockenen Reagenzglase unter dem Abzuge; es steigen dicke, weisse Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid SO_3 auf.

Als Reagenz auf Schwefelsäure und Sulfate werden wasserlösliche Baryumsalze verwandt; gewöhnlich nimmt man Baryumchlorid. Man verdünne einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit einigen Kubikcentimeter Wasser und setze einige Tropfen Baryumchloridlösung hinzu: es fällt weisses Baryumsulfat aus.

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2\,HCl.$$

Dieselbe Reaktion geben alle wasserlöslichen Sulfate. Zweckmässig fügt man stets etwas Salz- oder Salpetersäure hinzu, weil auch Salze anderer Säuren (Karbonate, Phosphate) mit Baryumchlorid Niederschläge geben; die Niederschläge dieser Säuren fallen aber nur aus neutralen Lösungen, während das in Säuren unlösliche Baryumsulfat der einzige Baryumniederschlag ist, der auch aus saurer Lösung ausfällt.

Wird zu starker Baryumchloridlösung konzentrierte Salz- oder Salpetersäure gesetzt, so fällt das in weniger verdünnten Säuren schwer lösliche Baryumchlorid (ev. auch Baryumnitrat) aus. Man hüte sich vor einem hieraus entspringenden Irrtum.

Man weise nach dieser Vorschrift Schwefelsäure im Kupfersulfat und im Natriumsulfat nach, verwende von beiden Salzen aber nur ganz geringe Mengen.

Salpetersäure.

Salpetersäure HNO_3 ist eine farblose Flüssigkeit, die sich am Lichte leicht gelb färbt. Die koncentrierte Salpetersäure des Laboratoriums ist etwa 66%, die verdünnte etwa 10%ig; die »rauchende Salpetersäure« enthält über 90% HNO_3.

Digitized by Google

Rauchende Salpetersäure ist durch einen Gehalt an niederen Oxyden des Stickstoffs gelbbraun gefärbt.

Koncentrierte Salpetersäure ist eine sehr aggressive Substanz: viele Farbstoffe werden durch sie entfärbt, Papier wird unter Gelbfärbung gelöst, Holz und Kork werden sofort intensiv gelb und werden bald zerstört, ebenso die Haut. Auf Kleidern erzeugt Salpetersäure gewöhnlich dunkelgelbe Flecke, die nicht mehr zu entfernen sind, oder sie brennt Löcher. Beim Arbeiten mit Salpetersäure ist also grosse Vorsicht nötig.

Salpetersäure siedet bei etwa 86° unter schwacher Zersetzung. Sie wird durch Erhitzen von Nitraten (z. B. Natronsalpeter $NaNO_3$) mit koncentrierter Schwefelsäure dargestellt, wobei sie überdestilliert.

Salpetersäure löst viele Metalle (so Kupfer, Wismut, Zink, Aluminium, Eisen, Quecksilber) zu den entsprechenden Salzen (»Nitraten«) auf. Dabei entweicht kein Wasserstoff; der durch das Metall ersetzte Wasserstoff wirkt vielmehr auf überschüssige Salpetersäure ein, indem er sie zu niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs reduziert. Bei Verwendung einer starken Säure und Erwärmung bildet sich Stickstoffdioxyd NO_2 und Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3, während mit verdünnter Salpetersäure und bei geringerer Temperatur unter weitergehender Reduction Stickoxyd NO entsteht (Darstellung aus Kupfer und Salpetersäure von der Dichte 1.2); unter besonderen Umständen kann die Reduction sogar bis zum Ammoniak NH_3 gehen.

In einem Reagenzglase übergiesse man etwas Salpeter eben mit koncentrierter Schwefelsäure und erwärme. Es tritt Aufkochen ein und Salpetersäure destilliert in den oberen Teil des Reagenzrohres, kondensiert sich an den Wänden und fliesst an ihnen herab.

1 cm^3 Indigolösung werde mit einem Tropfen verdünnter Salpetersäure gemischt; dazu setze man etwa $^1/_2$ cm^3 koncentrierte Schwefelsäure, wobei sich die Masse etwas erwärmt und unter Zerstörung des Indigofarbstoffes gelb färbt.

In einem Reagenzglase werde etwas Kupferblech mit wenig verdünnter Salpetersäure übergossen und wenig koncentrierte Salpetersäure zugesetzt. Das Kupfer löst sich unter Entwickelung roter Dämpfe.

$$Cu + 2\,HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + [2\,H]$$
$$H + HNO_3 = H_2O + NO_2$$
$$4\,H + 2\,HNO_3 = 3\,H_2O + N_2O_3$$
$$3\,H + HNO_3 = 2\,H_2O + NO.$$

Das an und für sich farblose Stickoxyd NO färbt sich beim Zusammentritt mit Luft unter Sauerstoffaufnahme und Übergang in die höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs rot.

In einem Reagenzglase werde etwas Staniol mit koncentrierter Salpetersäure mässig unter Bewegen des Glases erwärmt. Das Zinn wird dabei zu weissem Stannihydroxyd H_2SnO_3 oxydiert, welches ungelöst bleibt.

In einem Reagenzglase werden etwa 6 Tropfen verdünnter Salpetersäure mit 2 cm^3 Natronlauge und einer Messerspitze Zinkstaub zum Kochen erhitzt. In die Dämpfe werde ein Streifen rotes Lakmuspapier so gehalten, dass er die Wände nicht berührt; er bläut sich

Digitized by Google

bald; oft ist auch der Ammoniakgeruch deutlich wahrzunehmen. Bei dieser Reaction wirkt Zinkstaub und Natronlauge als Wasserstofferzeuger.

$$Zn + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H.$$
$$8H + HNO_3 = 3\,H_2O + NH_3.$$

Reactionen. Zwei Tropfen verdünnter Salpetersäure werden mit $^1/_3$ Reagenzglas Wasser verdünnt; die Lösung werde auf drei Reagenzgläser verteilt. Zum ersten setze man einige Tropfen Diphenylaminlösung, zum zweiten einige Tropfen Anilinsulfatlösung.[1]) Dann giesse man in jedes dieser beiden Gläser etwa $^1/_3$ cm³ koncentrierte Schwefelsäure, so dass die Schwefelsäureschicht unter der wässerigen Lösung stehe. Man erhält dann im ersten Glase eine tief blaue, im zweiten eine stark rote, bald verblassende Zone an der Grenze der zwei Flüssigkeitsschichten. Die Lösung des dritten Reagenzglases mische man mit $^1/_3$ cm³ koncentrierter Schwefelsäure und werfe in die Mischung ein erbsengrosses Stück krystallisiertes Ferrosulfat (»Eisenvitriol«); nach kurzer Zeit wird der Krystall mit einer braunen Zone umgeben erscheinen. Die Erklärung der ersten beiden Reactionen gehört in das Gebiet der organischen Chemie, die dritte Reaction erklärt sich daraus, dass die Salpetersäure durch das Ferrosulfat zu Stickoxyd reduciert wird, welches mit überschüssigem Ferrosulfat ein tief dunkelbraun gefärbtes, wasserlösliches Additionsproduct giebt.

$$2\,HNO_3 = H_2O + 3\,O + 2\,NO.$$
$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Zum Nachweise von Salpetersäure wird auch die oben angeführte Indigoentfärbungsreaction benutzt. Alle diese Reactionen sind aber nicht absolut characteristisch für Salpetersäure, sondern werden auch von salpetriger Säure gegeben. Eine ganz eindeutige Salpetersäurereaction kennt man nicht.

Kohlensäure.

Die Kohlensäure H_2CO_3 ist rein nicht bekannt, sondern nur in verdünnter wässeriger Lösung; beim Versuche, sie aus der Lösung abzuscheiden, zerfällt sie in Wasser und Kohlensäureanhydrid.

$$H_2CO_3 = CO_2 + H_2O.$$

Zahlreiche Salze der Kohlensäure (»Karbonate«) sind bekannt, z. B. Natriumkarbonat (Soda) Na_2CO_3; Kaliumkarbonat (Potasche) K_2CO_3; Kalciumkarbonat (Kreide, Marmor) $CaCO_3$. Kohlensäure ist eine der schwächsten Säuren und bildet neutrale Salze nur mit den stärker basischen Metallen; mit den schwächer basischen Metallen entstehen in Gegenwart von Wasser basische Salze.

Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) ist ein Gas. Es entsteht beim Verbrennen von Kohlenstoff, bei der Zersetzung organischer Stoffe im lebenden

[1]) Die Anilinsulfatlösung enthalten etwas o — und etwas p — Toluidinsulfat.

Digitized by Google

Organismus (die ausgeatmete Luft enthält Kohlendioxyd), ferner bei der Zerlegung von Karbonaten mit Säuren.

Die neutralen Karbonate sind mit Ausnahme des Kalium-, Ammonium-, Natrium-Karbonats in Wasser unlöslich.

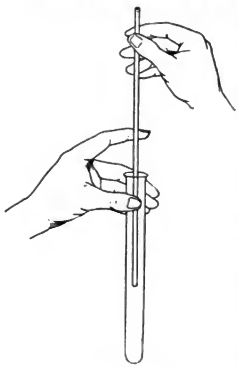
Eine Messerspitze Kalciumkarbonat werde im Reagenzglase mit verdünnter Salzsäure übergossen. Unter starkem Aufschäumen entweicht Kohlensäureanhydrid. Ein in das Gas hineingehaltenes Stück feuchtes Lakmuspapier wird rot. Ein brennendes Streichholz, das mit der Pincette gehalten eingeführt wird, erlischt.

In dem kleinen Gasentwicklungsapparate (Fig. 10, Seite 12) werde ein Stückchen Kreide mit Salzsäure übergossen, der Kork werde schnell aufgesetzt und das entweichende Gas in ein Reagenzrohr geleitet, auf dessen Boden sich etwa 1 cm^3 Natronlauge befindet, so dass das Glasrohr nicht in diese eintaucht. Nach einer Minute etwa werde das Reagenzglas von dem Entwicklungsapparate entfernt, schnell mit dem Daumen verschlossen und tüchtig durchgeschüttelt. Beim Wegnehmen des Daumens merkt man einen Widerstand und hört Luft in das Glas treten; das Kohlensäureanhydrid ist beim Schütteln von der Natronlauge absorbiert worden.

Jetzt werde, wenn nötig, das Gasableitungsrohr des Apparates abgespült, die Kohlendioxydentwicklung im Kölbchen durch Zugabe von etwas Salzsäure wieder in Gang gebracht und das Ableitungsrohr in ein neues Reagenzglas getaucht, das zum Drittel mit Kalkwasser gefüllt ist. Es entsteht ein flockiger Niederschlag von Kalciumkarbonat.

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Zum Nachweise kleiner Mengen Kohlensäure modificiert man diesen Versuch so, dass man die zu prüfende Substanz (eine stecknadelknopfgrosse Menge Soda oder Kreide) in ein Reagenzglas bringt und einen Tropfen verdünnter Salzsäure zugiebt, worauf Kohlensäureanhydrid unter schwachem Aufbrausen entweicht. Nun wird ein Glasstab, an dessen Ende ein Tropfen Kalkwasser (oder Barytwasser) hängt, senkrecht vorsichtig in das Reagenzrohr geführt, so dass er die Wände nicht berührt (Fig. 11). Wenn der Stab tief genug eingetaucht ist, kommt der Tropfen in die kohlendioxydhaltige Schicht und trübt sich. Dies ist die empfindlichste Probe auf Kohlensäure.



Figur 11.

Kohlensäureanhydrid ist schwerer als atmosphärische Luft. Man entwickle in einem Reagenzglase aus Soda und Salz-

Digitized by Google

säure etwas Kohlensäureanhydrid und giesse es langsam in ein zweites Reagenzglas; alsdann weise man in letzterem die Kohlensäure mit dem Kalkwassertropfen nach.

Um das in der ausgeatmeten Luft enthaltene Kohlensäureanhydrid nachzuweisen, blase man zwei bis drei Mal die Exspirationsluft langsam mit einem Glasrohre durch ein zu zwei Drittel mit Kalkwasser gefülltes Reagenzglas.

Schwefelwasserstoffsäure.

Die Schwefelwasserstoffsäure, H_2S, gewöhnlich kurz Schwefelwasserstoff genannt, ist ebenso wie die Salzsäure eine sauerstofffreie Säure, die demnach ein Anhydrid nicht bilden kann. Sie ist ein farbloses, unangenehm riechendes, giftiges Gas, das mit blauer Flamme zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt.

$$H_2S + 3\,O = H_2O + SO_2$$

Schwefelwasserstoff ist in Wasser etwas löslich; die koncentrierte Lösung enthält etwa 0,5 % Schwefelwasserstoff. Diese Lösung wird »Schwefelwasserstoffwasser« genannt. Sie führt, ebenso wie das Schwefelwasserstoffgas, eine Reihe von Metallen, so Kupfer, Blei, Quecksilber, Zinn, aus ihren mit anderen Säuren gebildeten Salzen unter Freimachung dieser Säuren in die Salze der Schwefelwasserstoffsäure über.

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$$

Diese schwefelwasserstoffsauren Salze werden »Sulfide« genannt.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniumhydroxydlösung bis zur Sättigung bildet sich Ammoniumhydrosulfid, das saure Ammoniumsalz der Schwefelwasserstoffsäure, dessen dabei entstehende Lösung zunächst farblos ist, an der Luft aber bald gelb wird, indem sich Polysulfide des Ammoniums bilden. Wird zu der Ammoniumhydrosulfidlösung nun noch einmal die gleiche Menge Ammoniumhydroxydlösung gesetzt, als mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde, so entsteht die Lösung des neutralen Salzes

$$NH_4OH + H_2S = H_2O + NH_4SH$$
$$NH_4SH + NH_4OH = H_2O + (NH_4)_2S$$

Diese Ammoniumsulfidlösungen — namentlich die in den Laboratorien meist benutzte zweite — bilden unter dem Namen »Schwefelammonium« ein wichtiges Reagenz. Ammoniumsulfid fällt ausser den auch durch Schwefelwasserstoff ausfällbaren Metallen noch zahlreiche andere Metalle als Sulfide, z. B. Eisen, Zink, Kobalt, Nickel.

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S = FeS + (NH_4)_2SO_4$$

Beim Schmelzen einer beliebigen schwefelhaltigen Substanz mit Soda und Kohle entsteht, — wenn nötig, unter dem reducierenden Einflusse der Kohle, — Natriumsulfid.

$$\left\{\begin{array}{l} CuSO_4 + Na_2CO_3 = CuO + CO_2 + Na_2SO_4 \\ Na_2SO_4 + 4\,C = Na_2S + 4\,CO \end{array}\right\}$$

Auf dieser Reaction beruht eine wichtige Methode des Nachweises von Schwefel in beliebigen Verbindungen.

Alles Arbeiten mit Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid ist unter dem Abzuge oder im Stinkraume vorzunehmen.

Digitized by Google

In den kleinen Gasentwicklungsapparat (Fig. 10, Seite 12) werden etwa fünf erbsengrosse Stücke Eisensulfid (Schwefeleisen) gegeben und mit etwas verdünnter Salzsäure eben übergossen; zweckmässig giebt man ein wenig koncentrierte Salzsäure zu und erwärmt, wenn nötig, zur Einleitung der Gasentwicklung schwach. Das entweichende Gas werde zuerst in etwas Wasser ($^1/_3$ Reagenzglas voll) geleitet; nach einiger Zeit werde ein zweites Reagenzglas, das zum Fünftel mit Ammoniumhydroxydlösung gefüllt ist, vorgelegt. Zuletzt werde das Gas, nachdem das Ableitungsrohr abgetrocknet ist, in ein drittes Reagenzglas geleitet, in dem einige Kubikcentimeter koncentrierter Schwefelsäure enthalten sind. Im ersten Glase bildet sich Schwefelwasserstoffwasser, im zweiten Ammoniumsulfid, im dritten scheidet sich ein feiner, weisslicher Niederschlag von Schwefel ab, dessen Entstehen sich durch die gegenseitige Einwirkung der beiden Körper erklärt:

$$H_2SO_4 + 3\ H_2S = 4\ H_2O + 4\ S$$

Schwefelwasserstoffgas kann also nicht mit Schwefelsäure getrocknet werden.

Von dem bereiteten Schwefelwasserstoffwasser werde eine Probe zu etwas Kupfersulfatlösung, eine zweite zu etwas Bleiacetatlösung, eine dritte zu etwas Stannochloridlösung (Zinnchlorürlösung) gesetzt. Es fallen die entsprechenden Sulfide aus:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$$
$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2S = PbS + 2\ H(C_2H_3O_2)$$
$$SnCl_2 + H_2S = SnS + 2\ HCl$$

Dieselben Niederschläge entstehen auch, wenn die Metallsalzlösungen schwach angesäuert sind. Dagegen wird aus einer schwach angesäuerten Probe Kobaltsalzlösung und Zinksalzlösung durch Schwefelwasserstoff nichts gefällt.

Von dem bereiteten Ammoniumsulfid setze man je ein paar Tropfen zu etwas Kupfersulfatlösung, Kobalt- und Zinksalzlösung. Aus allen drei Lösungen fallen die Sulfide aus:

$$CuSO_4 + (NH_4)_2S = CuS + (NH_4)_2SO_4$$
$$CoCl_2 + (NH_4)_2S = CoS + 2\ NH_4Cl$$
$$ZnSO_4 + (NH_4)_2S = ZnS + (NH_4)_2SO_4$$

Ein Tropfen Ammoniumsulfidlösung werde auf eine Silbermünze (Markstück) gebracht; es entsteht nach kurzer Zeit ein schwarzer Fleck von Silbersulfid Ag_2S; dabei wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen.

$$(NH_4)_2S + 2\ Ag + H_2O + O = Ag_2S + 2\ NH_4OH.$$

Man gebe ein Tröpfchen Ammoniumsulfidlösung zu einigen Kubikcentimetern einer äusserst verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium; die Lösung nimmt dabei eine prächtige Rotviolettfärbung an, die bald

Digitized by Google

verblasst. Der Mechanismus der Reaction ist noch nicht aufgeklärt. Die Lösung von Nitroprussidnatrium ist frisch zu bereiten.

Diese Reaction, der Geruch und die Fähigkeit, »Bleipapier,« d. h. ein mit Bleisalzlösung befeuchtetes Papier, zu schwärzen, dienen zum Nachweise von Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff ist ein Reductionsmittel. Man versetze einige Tropfen Jodlösung mit Schwefelwasserstoffwasser. Unter Bildung von Jodwasserstoff tritt Entfärbung und eine milchige Trübung durch abgeschiedenen Schwefel ein.

$$H_2S + 2\,J = 2\,HJ + S.$$

Ein Körnchen Kupfersulfat werde mit einer Federmesserspitze wasserfreier Soda gemischt; die Mischung werde auf einem Stück Holzkohle mit der Lötrohrflamme geschmolzen. Um ein Fortblasen des Pulvers zu verhindern, kann man die Mischung vor dem Glühen mit einem Tröpfchen Wasser befeuchten. Die Schmelze werde auf eine Silbermünze gelegt, mit Wasser befeuchtet und mit einem Spatel oder Glasstabe zerdrückt. In kurzer Zeit bildet sich ein am Silber fest haftender Fleck von Silbersulfid.

Sulfide.

Sämtliche Metalle lassen sich mit Schwefel zu den den Oxyden in manchen Beziehungen analogen »Sulfiden« verbinden. Diese Sulfide sind für die chemische Analyse von grosser Bedeutung, da sich die Metalle nach der Löslichkeit und der mehr oder weniger grossen Beständigkeit der Sulfide in Gruppen einteilen lassen, welche die Trennung eines Metallgemisches ermöglichen.

Leicht löslich in Wasser sind die Sulfide der Alkalimetalle und das Ammoniumsulfid. Die Sulfide der Erdalkalimetalle, des Magnesiums, Aluminiums und Chroms zersetzen sich mit Wasser, sind also in Gegenwart von Wasser nicht darstellbar. Alle übrigen Sulfide sind in Wasser unlöslich und ihm gegenüber beständig. Am beständigsten sind die Sulfide folgender Metalle:

Quecksilber	Blei	Arsen
Silber	Kadmium	Antimon
Kupfer	Wismut	Zinn.

Diese Sulfide werden auch durch verdünnte Säuren nicht zersetzt, fallen also beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die angesäuerte Metallsalzlösung aus. Die Metalle der ersten zwei Colonnen können auch mit Ammoniumsulfid gefällt werden, nicht so das Arsen, Antimon und Zinn, deren Sulfide mit Ammoniumsulfid zu wasserlöslichen Sulfosäuresalzen zusammentreten.

Weniger beständig sind die Sulfide des

Mangan	Kobalt	Eisen,
Zink	Nickel	

da sie durch verdünnte Säuren zerlegt werden. Diese fünf Metalle können also nicht mit Schwefelwasserstoff, wohl aber mit Ammoniumsulfid aus ihren Metallsalzlösungen als Sulfide gefällt werden.

Im Gange der Analyse fällt man die angesäuerte Metallsalzlösung zunächst mit Schwefelwasserstoffgas und trennt die ausgeschiedenen Sulfide nach ihrer

Digitized by Google

Löslichkeit in Ammoniumsulfid in die zwei Gruppen Hg, Ag, Cu, Pb, Cd, Bi und anderseits As, Sb, Sn. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Ammoniumsulfid versetzt. Jetzt fallen die Sulfide des Fe, Mn, Zn, Co, Ni und dabei auch die Hydroxyde von Chrom und Aluminium. Im Filtrate von der Ammoniumsulfidgruppe wären dann nur noch die Erdalkali- und Alkalimetalle und das Magnesium enthalten. Die so gewonnenen, kleineren Gruppen lassen sich leichter auf die An- oder Abwesenheit der einzelnen Metalle prüfen.

Phosphorsäure.

Beim Verbrennen von Phosphor entsteht Phosphorpentoxyd P_2O_5, das durch geringe Mengen Phosphortrioxyd P_2O_3 verunreinigt ist. Phosphorpentoxyd ist das Anhydrid der drei Phosphorsäuren. Dadurch, dass es eine Molekel Wasser addiert, entsteht die Metaphosphorsäure

$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3;$$

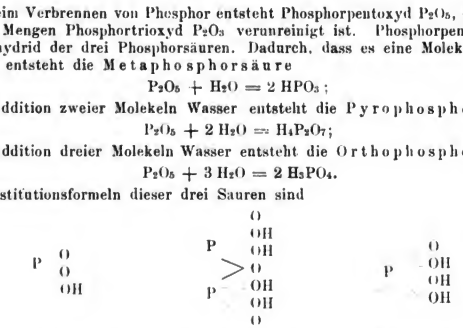
durch Addition zweier Molekeln Wasser entsteht die Pyrophosphorsäure

$$P_2O_5 + 2\,H_2O = H_4P_2O_7;$$

durch Addition dreier Molekeln Wasser entsteht die Orthophosphorsäure

$$P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_4.$$

Die Constitutionsformeln dieser drei Sauren sind



Metaphosphorsäure. Pyrophosphorsäure. Orthophosphorsäure.

Das Praefix »ortho« bezeichnet auch sonst stets die Verbindung, die am meisten Wasser addiert hat oder Derivate davon; die Praefixe »pyro« und »meta« dienen in einigen, dem Beispiel der Phosphorsäuren analogen Fällen zur Unterscheidung wasserärmerer Verbindungen, z. B. Metaarsensäure $HAsO_3$; Pyroarsensäure $H_4As_2O_7$; Orthoarsensäure H_3AsO_4; Natriummetaaluminat $NaAlO_2$; Natriumorthoaluminat Na_3AlO_3; Pyrochromsäure $H_2Cr_2O_7$.

Unter Phosphorsäure schlechthin ist die Orthophosphorsäure verstanden; sie stellt im reinen Zustande eine krystallinische, farblose Masse dar, die schon bei geringer Temperaturerhöhung zu einem dicken Öle schmilzt und leicht Wasser anzieht. Bei stärkerem Erhitzen geht sie in Pyrophosphorsäure, beim Schmelzen in Metaphosphorsäure über.

»Phosphorsaures Natrium« ist das Dinatriumphosphat Na_2HPO_4; es geht beim Schmelzen in Natriumpyrophosphat über

$$2\,Na_2HPO_4 = H_2O + Na_4P_2O_7.$$

»Phosphorsalz« ist das saure Natriumammoniumphosphat $Na(NH_4)HPO_4$; es geht beim Schmelzen in Natriummetaphosphat über

$$Na(NH_4)HPO_4 = NH_3 + H_2O + NaPO_3.$$

Ein Porcellantiegeldeckel werde — den Griff nach unten — in eine Abdampfschale gelegt und auf ihn soviel roter Phosphor gebracht,

Digitized by Google

als eine Erbse ausmacht. Durch Berühren mit einer Flamme werde der Phosphor entzündet, worauf man sofort einen trocknen Trichter über die Flamme in die Abdampfschale stelle; an der einen Seite schiebe man zwischen Trichter und Schale ein Streichholzstückchen, damit ein Spalt bleibe, durch den die zur Verbrennung nötige Luft zum Phosphor dringen kann. Der Phosphor verbrennt langsam und weisses Phosphorpentoxyd setzt sich am Trichter und im Rohre des Trichters ab, während auf dem Tiegeldeckel eine rote Masse, die aus niederen Oxyden des Phosphors besteht, zurückbleibt. Das Phosphorpentoxyd werde mit etwas Wasser vom Trichter in die Schale gespült; es löst sich sofort unter Zischen auf, weil es als äusserst hygroscopische Substanz auf Wasser sehr energisch einwirkt. Die Lösung werde bei Seite gestellt. Der Versuch ist unter dem Abzuge auszuführen.

Figur 12.

Orthophosphorsäure. Wenige Tropfen einer Natriumphosphatlösung werden mit etwa 2—3 cm³ Ammoniummolybdatlösung ($[NH_4]_2MoO_4$) versetzt und einige Tropfen concentrierter Salpetersäure zugesetzt; sollte ein weisser Niederschlag entstehen (Molybdänsäure H_2MoO_4), so wird soviel Salpetersäure nachgegeben, bis er sich wieder gelöst hat. Die Lösung färbt sich gelb und nach einigem Stehen oder schwachem Erwärmen entsteht ein feinkörniger, schwerer Niederschlag vom Ammoniumsalz der Phosphormolybdänsäure $(NH_4)_3PO_4(MoO_3)_{12}$. Der Niederschlag löst sich leicht in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit. Wichtige und quantitative Fällung der Phosphorsäure aus saurer Lösung.

Wenige Tropfen einer Natriumphosphatlösung werden mit ebensoviel koncentrierter Salzsäure versetzt; dazu werde die gleiche Menge Magnesiumsulfatlösung gesetzt. Zur Mischung gebe man alsdann Ammoniaklösung, bis sie auch nach dem Umschütteln noch deutlich danach riecht. Es fällt — aus stark verdünnter Lösung erst nach einiger Zeit — Ammonium-Magnesiumphosphat aus. Der Zusatz von Salzsäure hat den Zweck, die Bildung von etwas Ammoniumchlorid zu veranlassen, welches ein Ausfallen von Magnesiumhydroxyd aus der alkalischen Lösung verhindert. Wichtige und quantitative Fällung der Phosphorsäure aus alkalischer Lösung.

$$Na_2HPO_4 + MgSO_4 + NH_4OH = Mg(NH_4)PO_4 + H_2O + Na_2SO_4.$$

Wenige Tropfen Natriumphosphatlösung werden mit etwas Silbernitratlösung versetzt. Es fällt gelbes Silberphosphat Ag_3PO_4 aus; der Niederschlag ist sowohl in Salpetersäure, wie in Ammoniak löslich.

Wenige Tropfen Natriumphosphatlösung werden mit etwas klarer Eiweisslösung versetzt; es tritt keine Fällung ein.

Digitized by Google

Pyrophosphorsäure. Etwas Natriumphosphat werde im Öhr eines Platindrahtes in der Bunsenflamme zum klaren Glase geschmolzen. Die Probe werde in 2 cm^3 Wasser unter Kochen gelöst. Ein Teil der Lösung giebt mit Silbernitrat eine weisse Fällung von Silberpyrophosphat $Ag_4P_2O_7$; ein anderer Teil giebt mit Eiweisslösung keine Fällung.

Metaphosphorsäure. Eine am Platindrahte hergestellte Phosporsalzperle werde in wenig kochendem Wasser gelöst. Die Lösung giebt mit Silbernitrat eine weisse Fällung von Silbermetaphosphat $AgPO_3$ und bringt Eiweisslösung zum Gerinnen.

Mit der Silbernitrat- und der Eiweiss-Reaction können die drei Phosphorsäuren unterschieden werden.

Zur Prüfung, welche der drei Phosphorsäuren sich beim Auflösen des Phosphorpentoxyds im Wasser gebildet habe, stelle man mit einem Teile der Lösung diese zwei Reactionen an.

Bei längerem Stehen der wässerigen aus Phosphorpentoxyd erhaltenen Lösung oder beim Aufkochen nach Säurezusatz wird Wasser addiert und es bildet sich die Orthophosphorsäure. Um dies festzustellen, versetze man einige Tropfen der Lösung mit ebensoviel koncentrierter Salpetersäure und etwa der doppelten Menge Ammoniummolybdatlösung. Die Lösung bleibt farblos oder färbt sich nur ganz schwach hellgelb; ein Niederschlag bildet sich nicht. Erwärmt man jetzt die Mischung, so färbt sie sich tief gelb und Ammoniumphosphormolybdat fällt aus.

Auch den Ammoniummagnesiumphosphatniederschlag giebt die Lösung erst nach dem Aufkochen der salzsauren Lösung.

Phosphorsalzperle. Geschmolzenes Natriummetaphosphat hat die Fähigkeit, Metalloxyde aufzulösen, wobei gefärbte Glasflüsse entstehen; diese enthalten die entsprechenden Orthophosphate.

$$NaPO_3 + CuO = NaCuPO_4.$$

Man tauche das heisse Öhr des Platindrahtes in etwas Phosphorsalz und schmelze das haftengebliebene in dem heissesten Teile der Bunsenbrennerflamme, bis ein klares Glas entstanden ist, aus dem sich keine Blasen mehr entwickeln; man bringe an die Perle ein wenig von dem Oxyde oder einem Salze eines der Metalle: Kupfer, Kobalt, Nickel, Eisen und erhalte die Perle nochmals einige Zeit im Schmelzen. Man beachte die Farbe der Perle heiss und während des Abkühlens und wiederhole den Versuch dann mit den anderen Metallen.

Digitized by Google

Basen.

Unter Basen versteht man in der unorganischen Chemie die Hydroxylverbindungen der Metalle und des Ammoniums. Die wasserlöslichen Basen bläuen rotes Lakmuspapier und röten eine farblose Phenolphtaleïnlösung.

Nach der Zahl vorhandener Hydroxylgruppen nennt man die Basen einsäurig (Natriumhydroxyd NaOH), zweisäurig (Kalciumhydroxyd $Ca(OH)_2$), dreisäurig (Ferrihydroxyd $Fe(OH)_3$) etc.

Dadurch, dass die Hydroxylgruppen der Basen durch Säurereste (Säure ohne Säurewasserstoffatom) ersetzt werden, entstehen die Salze (zweite Definition von Salzen). z. B. NaOH giebt NaCl; $Cu(OH)_2$ giebt $Cu(NO_3)_2$. Neutrale Salze entstehen, wenn alle Hydroxylgruppen durch Säurereste ersetzt sind, basische Salze, wenn nur ein Teil der vorhandenen Hydroxylgruppen durch Säurereste ersetzt ist, z. B.:

$$Ca\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} \qquad OH.Pb.CO_3.Pb.OH$$

Durch Wasserabspaltung entstehen aus den Hydroxyden die Oxyde, die demnach den Säureanhydriden zu vergleichen sind: $Ca(OH)_2$ giebt CaO: zu NaOH gehört das Oxyd Na_2O etc.

Im folgenden sind die Basen mit den Metallen, von denen sie sich ableiten, je nach dem chemischen Verhalten zu Gruppen zusammengefasst und behandelt worden.

Digitized by Google

1. Alkalimetalle.

Die Alkalimetalle, Natrium, Lithium, Kalium Rubidium, Caesium, sind silberweisse, weiche Substanzen von metallischem Habitus und ausserordentlich grosser Neigung, sich zu oxydieren; infolgedessen überziehen sie sich an der Luft sofort mit einer Kruste von Oxyd und gehen in einiger Zeit vollkommen in dieses über. Man hebt sie deshalb in sauerstofffreien Flüssigkeiten auf; dem häufig gebrauchten Petroleum ist aus Reinlichkeitsgründen das saubere und bequeme Ligroïn vorzuziehen. Die Alkalimetalle zerlegen Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung der Hydroxyde. Das Lithium ist der leichteste aller festen Körper (Dichte 0,59); ihm reihen sich Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium an; die beiden letzten sind schwerer als Wasser. Die Alkalimetalle sind einwertig.

Diesen Metallen schliesst sich das hypothetische, einwertige Ammmonium NH_4 an. Der Atomenkomplex NH_4 lässt sich nicht darstellen; wohl aber sind zahlreiche Verbindungen bekannt, die sich von ihm wie von einem einwertigen Metalle ableiten. Da diese Verbindungen den entsprechenden Derivaten der Alkalimetalle sehr ähnlich sind, seien sie mit ihnen zusammen besprochen.

Die Hydroxyde der Alkalimetalle sind die stärksten Basen, die wir kennen; sie vereinigen sich unter Wasserabspaltung mit gasförmigem Kohlendioxyd zu den Karbonaten. Die Oxyde sind ebenso wie die Chloride, Nitrate, Sulfate leicht in Wasser löslich; auch die Karbonate und Phosphate, mit Ausnahme der des Lithiums, sind wasserlöslich.

Natrium.

Ein Stück Natrium, so gross wie eine Erbse, werde abgeschnitten, mit etwas Filtrierpapier abgetrocknet, falls das Metall unter Petroleum aufbewahrt war, und in ein kleines Becherglaschen auf einige Kubikcentimeter Wasser geworfen. Unter heftiger Reaction wirkt das Natrium darauf ein; es schmilzt zu einer Kugel, die auf der Wasseroberfläche schwimmt oder vielmehr schwebt, bald kleiner wird und schliesslich ganz verschwindet; der gebildete Wasserstoff entweicht währenddessen und das Natriumhydroxyd löst sich im Wasser. Man wiederhole den Versuch in der Weise, dass man das Natriumstückchen auf ein auf Wasser schwimmendes Stück Filtrierpapier wirft, wodurch es an seiner Fortbewegung gehindert wird; dabei erwärmt es sich stärker als beim ersten Versuche, so dass der gebildete Wasserstoff sich entzündet und mit einer durch Natriumdämpfe gelb gefärbten Flamme verbrennt. Aus diesem Grunde hüte man sich, auch die kleinsten Natriumreste

Digitized by Google

in die Ausgüsse der Wasserleitung zu werfen, da sie sich in den Röhren festsetzen und zu Entzündungen Anlass geben können, wodurch heftige Explosionen des gebildeten Knallgases vorkommen können und schon vorgekommen sind.

Grössere Natriumreste zerstört man durch Aufgiessen von Alkohol, mit dem sie sich gefahrlos umsetzen, kleinere giebt man nach und nach in eine offene mit Wasser gefüllte Schale.

Bei allen Versuchen mit Natrium komme man mit Gesicht und Händen nicht zu nahe und schütze die Augen zweckmässig durch ein Glas, da das letzte Partikelchen Natrium leicht verspritzt und unangenehme Verletzungen verursachen kann.

Die bei den obigen Versuchen entstandene Flüssigkeit ist eine verdünnte Natriumhydroxydlösung (»Natronlauge«); sie färbt rotes Lakmuspapier blau; eine Probe versetze man mit einigen Tropfen einer alkoholischen Phenolphtaleïnlösung; die Lösung färbt sich dadurch intensiv rot und entfärbt sich auf Zusatz von etwas Salzsäure wieder; die Base wird durch die Säure neutralisiert.

$$NaOH + HCl = H_2O + NaCl.$$

Man giesse aus einem Reagenzglase 1 cm^3 verdünnte Schwefelsäure in ein zweites Reagenzglas zu 1 cm^3 verdünnter Natronlauge. Die Mischung erwärmt sich stark: Reactionswärme. Alle chemischen Reactionen sind mit mehr oder weniger grossen Veränderungen der Wärmetönung verbunden, die unter Umständen bis zur Glühhitze gehen können. Man hüte sich, koncentrierte Säuren zu koncentrierter Natronlauge zu bringen: auch beim Mischen kleiner Mengen treten explosionsartige Erscheinungen ein.

Beim Eindampfen der Natronlauge würde das Natriumhydroxyd (»Natron«) als amorphe, weisse, feste Masse zurückbleiben. Natriumhydroxyd ist sehr hygroscopisch und zieht Kohlendioxyd aus der Luft an.

$$2NaOH + CO_2 = H_2O + Na_2CO_3.$$

Um dies festzustellen, lasse man ein kleines Stück festes Natriumhydroxyd über Nacht in einer Abdampfschale offen stehen; die zerflossene Masse übergiesse man in einem Reagenzglase mit verdünnter Salzsäure: es entweicht Kohlensäureanhydrid, das mit dem Kalkwassertropfen nachgewiesen werden kann. Natriumhydroxyd ist eine starke Base: schwache Basen verbinden sich nicht direkt mit Kohlensäure.

Die auf den Plätzen des Laboratoriums stehende verdünnte Natronlauge ist etwa 10%, die koncentrierte Natronlauge ist etwa 33%ig.

Natronlauge vermag fein verteilte Kieselsäure zu lösen und greift Glas mit der Zeit etwas an. Deshalb enthält die gewöhnliche Natronlauge stets etwas Kieselsäure und meist auch etwas Aluminium.

Auch organische Substanzen, namentlich tierische Fasern, wie Wolle und die Haut, werden von Natronlauge angegriffen; besonders

Digitized by Google

energisch wirkt eine stark koncentrierte Natronlauge. Die Finger fühlen sich nach dem Benetzen mit Natronlauge schlüpfrig an.

Man setze etwas Natronlauge zu Proben von Kalciumchlorid-, Ferrichlorid-, Kupfersulfat-, Kobaltsulfatlösung. Es fallen die Hydroxyde dieser Metalle aus.

$$CaCl_2 + 2\,NaOH = Ca(OH)_2 + 2\,NaCl$$
$$FeCl_3 + 3\,NaOH = Fe(OH)_3 + 3\,NaCl$$
$$CuSO_4 + 2\,NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$
$$CoSO_4 + 2\,NaOH = Co(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Diese Fällungen sind für den analytischen Nachweis der Metalle oft von Bedeutung; zugleich ist Fällung mit Natronlauge die beste Methode zur Darstellung der meisten Metallhydroxyde.

Eine Spur Natronlauge am Platindraht in die Flamme gebracht, färbt diese intensiv gelb; dies ist eine allgemeine Reaction aller Natriumverbindungen.

Fast alle Natriumsalze sind in Wasser löslich; sehr schwer löslich ist das saure Natriumpyroantimonat $Na_2H_2Sb_2O_7$. Da das saure Kaliumpyroantimonat in Wasser leicht löslich ist, kann man seine Lösung als Reagenz auf Natriumverbindungen benutzen; die Reaction gelingt aber nur dann, wenn die auf Natrium zu prüfende Lösung neutral und frei von anderen Metallen als den Alkalimetallen ist.

Die Natriumverbindungen gehören zu den wichtigsten Körpern; sie finden in der Technik und im Laboratorium ausgedehnte Verwendung.

Natriumchlorid (Kochsalz) NaCl. Würfelförmige Krystalle, die frei von Krystallwasser sind; letzteres erkennt man daran, dass eine Probe Natriumchlorid im einseitig geschlossenen Röhrchen erhitzt keine Wasserdämpfe abgiebt, die sich namentlich durch einen an den kälteren Stellen des Rohres sich absetzenden Hauch von Wassertröpfchen bemerkbar machen würden. Dagegen beobachtet man bei diesem Versuche eine andere Erscheinung, die noch besser zu Tage tritt, wenn man einige Körnchen Natriumchlorid auf dem Platinbleche erhitzt; die Krystalle zerspringen nämlich mit leisem Krach, wobei die Bruchstücke oft weit fortgeschleudert werden. Der Grund hierfür liegt darin, dass diese Krystalle, wie viele andere Krystalle in kleinen Hohlräumen Mutterlaugereste eingeschlossen enthalten, welche beim Verdampfen die Wände zersprengen (die Krystalle »decrepitieren«).

Natriumkarbonat (Kohlensaures Natrium, Soda) Na_2CO_3. Farblose Krystalle, die zehn Molekeln Krystallwasser enthalten, oder wasserfrei ein weisses Pulver. Das Krystallwasser eines Kryställchens weise man durch Erwärmen im einseitig geschlossenen Röhrchen nach. Die wässerige Lösung bläut rotes Lackmuspapier und rötet Phenolphtaleïnlösung, wie dies alle Salze starker Basen mit schwachen Säuren thun. Um Natriumkarbonatlösung auf einen etwaigen Gehalt

Digitized by Google

an Natriumhydroxyd zu prüfen, setzt man die Lösung mit Baryumchloridlösung um: Natriumkarbonat bildet Baryumkarbonat, das unlöslich ist und Phenolphtaleïnlösung nicht rötet, ebensowenig, wie das daneben entstehende Natriumchlorid; Natriumhydroxyd dagegen bildet Baryumhydroxyd, das gelöst bleibt und Phenolphtaleïnlösung rötet.

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2\ NaCl$$
$$2\ NaOH + BaCl_2 = Ba(OH)_2 + 2\ NaCl$$

Zur Ausführung dieses Versuches bringe man in zwei Reagenzgläser je 1 cm^3 Natriumkarbonatlösung und setze zu dem einen einen Tropfen Natronlauge. Dann gebe man in beide Gläser einen Überschuss — je 2—3 cm^3 — Baryumchloridlösung und schliesslich je einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung. Das Glas mit reiner Natriumkarbonatlösung bleibt farblos, das andere rötet sich.

Natriumkarbonatlösung fällt aus den Lösungen vieler Metallsalze deren Karbonate aus. Man stelle den Versuch mit etwas Kalciumchlorid-, Magnesiumsulfat, Kupfersulfatlösung an und formuliere die Umsetzungsgleichungen.

Natriumhydrokarbonat (saures kohlensaures Natrium, weniger gut: doppeltkohlensaures Natron) $NaHCO_3$. Dies Salz ist in Wasser erheblich schwerer löslich als das neutrale Salz.

Natriumnitrat (Natronsalpeter, Chilisalpeter) $NaNO_3$. Natriumnitrat ist das wichtige Ausgangsmaterial zur Darstellung der Salpetersäure; ferner wird es in grossen Mengen als Düngemittel benutzt. Man weise in einer Probe das Natrium durch die Flammenfärbung, die Salpetersäure durch die Indigo- und Eisenvitriolprobe nach.

Natriumsuperoxyd Na_2O_2. Natriumsuperoxyd ist ein gelblichweisses Pulver, das neuerdings in die Technik als Oxydationsmittel Eingang gefunden hat; es wird namentlich zum Bleichen benutzt.

Natriumsuperoxyd giebt leicht Sauerstoff ab und kann deshalb mit organischen Stoffen gemischt — namentlich beim Erwärmen eines solchen Gemisches oder beim Zugeben von koncentrierter Schwefelsäure — ausserordentlich heftige Explosionen veranlassen. Man verwende es also mit grösster Vorsicht.

Eine Federmesserspitze Natriumsuperoxyd werde in einem trocknen, staubfreien Reagenzglase mit zwei Tropfen koncentrierter Schwefelsäure übergossen. Es tritt heftiges Aufschäumen ein; ein glimmendes Streichholz, das mit einer Pincette in das entwickelte Gas eingeführt wird, flammt auf: es ist also Sauerstoff frei geworden.

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + O$$

Eine Probe Natriumsuperoxyd werde mit etwas Wasser gelöst. Von der gewöhnlich etwas trüben Lösung werde die Hälfte zu etwas Bleiacetatlöung, die andere Hälfte zu etwas Mangansulfatlösung gegeben. Es bilden sich dichte schwarzbraune Niederschläge von Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd.

Digitized by Google

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + Na_2O_2 = 2\ Na(C_2H_3O_2) + PbO_2$$
$$MnSO_4 + Na_2O_2 = Na_2SO_4 + MnO_2$$

Natriumsuperoxyd ist ein bequemes Oxydationsmittel für Oxydationen in alkalischer Lösung.

Nomenklatur.

In der unorganischen Chemie liegt für den Lernenden eine besondere Schwierigkeit darin, dass oft ein und dieselbe Verbindung verschiedene Namen trägt. Diese zu verschiedenen Zeiten entstandenen Namen repräsentieren die theoretischen Anschauungen ihrer Zeit. Der zu Anfang des Jahrhunderts geltenden und namentlich von Berzelius vertretenen Anschauung zufolge unterschied man die basisch wirkenden Oxyde der Metalle (›Eisenoxyd‹ Fe_2O_3; ›Kupferoxyd‹ CuO; ›Kali‹ K_2O; ›Natron‹ oder ›Natrum‹ Na_2O) und die basisch wirkenden Oxydule (›Eisenoxydul‹ FeO; ›Kupferoxydul‹ Cu_2O; ›Quecksilberoxydul‹ Hg_2O) von den sauer wirkenden Oxyden der Nichtmetalle (›Kohlensäure‹ CO_2; ›Schwefelsäure‹ SO_3; ›Salpetersäure‹ N_2O_5). Man nannte diejenigen Körper ›Säuren‹, die wir jetzt ›Säureanhydride‹ nennen. Die Salze fasste man als Zusammenlagerungsproducte von ›Säure‹ und Metalloxyd auf und nannte sie dementsprechend:

›Schwefelsaures Kupferoxyd‹ $SO_3 + CuO = CuSO_4$.
›Kohlensaures Natron‹ $CO_2 + Na_2O = Na_2CO_3$.
›Schwefelsaures Eisenoxydul‹ $SO_3 + FeO = FeSO_4$.

Für die Halogenwasserstoffsäuren, die keine Anhydride bilden, passte diese Anschauung nicht; sie wurden als besondere Klasse von Salzen, nämlich als ›Halogensalze‹ abgegrenzt.

Als man gegen Ende der dreissiger Jahre dieses Jahrhunderts mit Liebig die Salze als Substitutionsproducte der Säuren aufzufassen begann, wurden in der Folgezeit auch die Namen der Salze entsprechend geändert. Man liess die Bezeichnung ›oxyd‹ und ›oxydul‹ fort. Für die ersten beiden der oben genannten Salze kamen also die Namen

›Schwefelsaures Kupfer‹ ›Kohlensaures Natrium‹

auf; doch behielt man die alten Namen meist bei den Metallen bei, die mehrere Reihen von Salzen bilden, in welchen das Metall verschiedene Wertigkeitsformen besitzt, z. B.

›Schwefelsaures Eisenoxyd‹ $Fe_2(SO_4)_3$ und ›Schwefelsaures Eisenoxydul‹ $FeSO_4$.

Für die Halogensalze wurden entsprechende Namen, z. B. ›salzsaures Blei‹ $PbCl_2$ benutzt, die aber nie recht durchdrangen; vielmehr blieben die Namen: ›Chlorkupfer‹ und ›Kupferchlorid‹ für $CuCl_2$; ›Kupferjodür‹ für CuJ. In der Wertigkeit des Metalls entsprach das Chlorid dem Oxyd, das Chlorür dem Oxydul.

Neben diesen Namen hat sich später eine internationale Nomenclatur herangebildet, die zur Zeit am empfehlenswertesten ist. Nach ihr wird bei den sauerstoffhaltigen Säuren der meist lateinisch gewählte Name der Säure mit der Endung ›at‹ an das Metall gehangt; bei den sauerstofffreien Säuren lässt man den Säurenamen auf ›id‹ endigen. Also:

Natriumsulfat Na_2SO_4	Ammoniummagnesiumphosphat $(NH_4)MgPO_4$
Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$	Kalciumnitrat $Ca(NO_3)_2$
Baryumchlorid $BaCl_2$	Kalciumsulfid CaS
Ammoniumjodid $(NH_4)J$	Kaliumjodat KJO_3
Ammoniumkarbonat $(NH_4)_2CO_3$.	

Digitized by Google

Leiten sich von einem Nichtmetalle mehrere sauerstoffhaltige Säuren ab, so wird die sauerstoffreichste und beständigste durch die Endigung »at« gekennzeichnet; für andere wird die Endigung »it« benutzt, die nicht sehr glücklich gewählt ist, da sie Verwechselungen mit der Endigung »id« zulässt.

Natriumsulfat Na_2SO_4	Natriumnitrat $NaNO_3$
Natriumsulfit Na_2SO_3	Natriumnitrit $NaNO_2$.
Natriumsulfid Na_2S.	

Bei sauren Salzen wird »hydro« eingeschoben:

Dinatriumhydrophosphat Na_2HPO_4
Natriumdihydrophosphat NaH_2PO_4
Dinatriumdihydropyroantimonat $Na_2H_2Sb_2O_7$.

Daneben sind aber namentlich bei Laien für die sauren Salze noch andere Namen in Gebrauch, so: »Saures kohlensaures Natrium«, »Natriumbikarbonat« und »doppelt kohlensaures Natron« für $NaHCO_3$; »Kaliumbisulfat« für $KHSO_4$.

Bei Metallen, die in verschiedenen Wertigkeitsformen erscheinen können, bildet man für die niedrigere Wertigkeitsstufe eine auf »o« ausgehende lateinische Form des Metallnamens, für die höhere Wertigkeitsstufe eine auf »i« ausgehende. Also:

Kuprocyanid $CuCN$	Kobaltichlorid $CoCl_3$
Ferrosulfat $FeSO_4$	Nickelochlorid $NiCl_2$
Mercurinitrat $Hg(NO_3)_2$	Manganohydroxyd $Mn(OH)_2$.

Für die Halogensalze und die Oxyde sind auch Namen im Gebrauche, bei denen vor den Namen des Halogens oder vor »oxyd« die lateinische Zahl der in der Molekel enthaltenen Halogen- oder Sauerstoffatome gesetzt ist.

Eisentrichlorid $FeCl_3$	Molybdäntrioxyd MoO_3
Schwefeldioxyd SO_2.	

Diese internationale Nomenklatur wird bei langen Säurenamen aus sprachlichen Gründen nicht strikt durchgeführt. Statt »Kaliumhexanitritokobaltiat« sagt man »Kaliumsalz der Hexanitritokobaltisäure« oder »Hexanitritokobaltisaures Kalium«.

Besondere Aufmerksamkeit ist bei den Halogenwasserstoffsäuren und den entsprechenden sauerstoffhaltigen Säuren (Chlorwasserstoffsäure HCl; Chlorsäure $HClO_3$) nötig, zumal die in den Apotheken üblichen lateinischen Bezeichnungen weitere Verwechselungen begünstigen. Die Verbindung KCl wird bezeichnet als »Chlorkalium«, »Kaliumchlorid«, »Kalium chloratum«; die Verbindung $KClO_3$ aber als »Chlorsaures Kalium«, »Kaliumchlorat«, »Kali chloricum«; die Verbindung $KClO_2$ schliesslich wird »Chlorigsaures Kalium,« »Kaliumchlorit« genannt.

Kalium.

Kalium und seine Verbindungen sind dem Natrium und seinen Verbindungen sehr ähnlich; die Oxydierbarkeit des Metalls ist noch etwas grösser, so dass ein Stück Kalium auf Wasser geworfen sofort eine Entzündung des frei werdenden Wasserstoffs bewirkt.

Schwerlöslich sind die Kaliumsalze der Platinchlorwasserstoffsäure $H_2[PtCl_6]$, der Überchlorsäure $HClO_4$, der Hexanitritokobaltisäure $H_3[Co(NO_2)_6]$ (vergl. das Kapitel »Kobalt«) und — wenn auch beträchtlich leichter löslich — das saure Salz der zweibasischen Weinsäure $H_2[C_4H_4O_6]$. Das Auftreten der entsprechenden Salzniederschläge wird als Reaction auf Kalium verwertet. Charakteristisch ist die violette Färbung, die Kaliumverbindungen der Flamme erteilen.

Für das Kaliumhydroxyd ist der Name »Kali« viel in Gebrauch, z. B. in »Kalilauge.«

Digitized by Google

Die Spitze des Platindrahtes werde in concentrierte Salzsäure getaucht, ausgeglüht und diese Behandlung wiederholt, bis die Flamme nicht mehr durch sie gefärbt wird; zuerst tritt selbst bei einem anscheinend reinen Platindrahte stets eine Gelbfärbung auf, die sich aus dem Vorhandensein kleiner Natriumspuren erklärt. Der so gereinigte Draht wird mit etwas Salzsäure befeuchtet, und eine Spur Kaliumsalz daran gebracht; in die Flamme zurückgebracht, färbt er diese jetzt weisslich-violett.

Man wiederhole den Versuch in der Weise, dass man etwas Kalium- und Natriumsalz an den Draht bringt. Jetzt erscheint die Flamme gelb, weil das intensive Gelb des Natriums das lichtschwache Violett des Kaliums verdeckt. Um die verdeckte Kaliumflamme zu erkennen, betrachte man die Flamme durch ein tiefblaues Glas: nun sieht man die Kaliumflamme deutlich, weil die gelben Strahlen durch das Glas absorbiert werden, die violetten aber nicht. Eine reine Natriumflamme erscheint durch das blaue Glas gesehen farblos. Dies ist die einfachste Methode, Kalium neben Natrium zu erkennen.

Auf ein Uhrglas bringe man einen bis zwei Tropfen nicht zu verdünnter Kaliumchloridlösung, auf ein zweites ebensoviel nicht zu verdünnter Natriumchloridlösung und setze zwei bis drei Tropfen Platinchloridlösung[1]) hinzu. Die Kaliumsalzlösung giebt sofort einen feinkörnigen, tiefgelben Niederschlag vom Kaliumsalz der Platinchlorwasserstoffsäure $K_2[PtCl_6]$, der unter dem Mikroscope sich als aus kleinen Octaëdern bestehend erweist. Die Natriumsalzmischung werde auf dem Wasserbade fast bis zur Trockene eingedampft und der noch schwach feuchte Rückstand unter dem Mikroscope betrachtet: es zeigen sich lange, breite, spiessige Nadeln vom Natriumsalze der Platinchlorwasserstoffsäure $Na_2[PtCl_6]$, die ineinander gewachsen sind und ein balkiges Gerüst ergeben. Falls zu wenig Platinchloridlösung verwandt war, sind farblose, grosse Krystalle von Natriumchlorid, die sich als solche leicht erkennen lassen, eingebettet.

$$2\ KCl + H_2[PtCl_6] = K_2[PtCl_6] + 2\ HCl$$
$$2\ NaCl + H_2[PtCl_6] = Na_2[PtCl_6] + 2\ HCl$$

Die ebenso behandelte Kaliumsalzmischung zeigt nur die kleinen Octaëder und eventuell daneben farblose Würfel von überschüssigem Kaliumchlorid.

Der Inhalt beider Uhrgläser werde mit je einigen Tropfen Alkohol in zwei trockene Reagenzgläser gespült und schwach erwärmt. Die Natriumplatinchloridkrystalle lösen sich leicht auf, die Kaliumplatinchloridkrystalle bleiben ungelöst.

Dies ist die exacte Methode, Kalium und Natrium neben einander nachzuweisen. Die Probe ist nicht ganz einfach und muss

[1]) Die unter dem Namen Platinchlorid in den Laboratorien verwandte Flüssigkeit ist eine wässerige Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure $H_2[PtCl_6]$.

Digitized by Google

sorgfältig angestellt werden. Soll nach ihr nur sehr wenig Kalium nachgewiesen werden, so setzt man der Mischung das gleiche Volumen Alkohol zu und lässt stehen. Der Kaliumplatinchloridniederschlag fällt dann nach einiger Zeit aus. Da Kaliumcyanid und Kaliumjodid diese Reaction mit Platinchlorid nicht geben, ist es bei Verwendung eines unbekannten Kaliumsalzes nötig, dieses zunächst mit Salzsäure abzurauchen und den Rückstand zur Probe zu verwenden.

Zu einer Probe nicht zu verdünnter Kaliumsalzlösung gebe man einen Überschuss von Weinsäurelösung $H_2[C_4H_4O_6]$; (die beiden ausserhalb der Klammer stehenden Wasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar; Weinsäure ist also eine zweibasische Säure). Aus concentrierten Lösungen scheidet sich sofort, aus verdünnteren erst nach einiger Zeit, namentlich beim Umschütteln oder Umrühren der Mischung Kaliumhydrotartrat aus; Kaliumhydrotartratlösung zeigt leicht Übersättigungserscheinungen, die durch die genannten Operationen zerstört werden.

$$KCl + H_2[C_4H_4O_6] = KH[C_4H_4O_6] + HCl.$$

Am leichtesten gelingt die Reaction mit einer Kaliumcarbonatlösung, weil die Kohlensäure bei der Reaction entweicht und das Zustandekommen des Niederschlages nicht stört.

$$K_2CO_3 + 2\ H_2[C_4H_4O_6] = 2\ KH[C_4H_4O_6] + H_2O + CO_2.$$

Oder man nimmt statt der freien Weinsäure das Natriumhydrotartrat.

$$KCl + NaH[C_4H_4O_6] = KH[C_4H_4O_6] + NaCl.$$

Auf jeden Fall ist ein Überschuss an Weinsäure nötig, weil sich sonst das leichter lösliche neutrale Salz bildet, ein Niederschlag dann also nicht eintritt.

Dem Kalium stehen Rubidium und Caesium nahe, zwei sehr seltene Metalle. Ihre platinchlorwasserstoffsauren Salze sind schwer löslich; die Flammenfärbungen sind der des Kaliums ähnlich.

Dem Natrium ähnelt in vielen Beziehungen das Lithium (leicht lösliches platinchlorwasserstoffsaures Salz); in anderer Hinsicht bildet es den Übergang zu der demnächst zu besprechenden Gruppe der Erdalkalimetalle, da sein Karbonat und sein Phosphat schwer löslich sind.

Ammonium.

Das Ammonium NH_4 ist frei noch nicht dargestellt worden, wohl aber existieren zahlreiche von ihm sich ableitende Substanzen. Ammonium verhält sich in ihnen wie ein einwertiges Metall: das Hydroxyd ist $NH_4.OH$; das Chlorid $NH_4.Cl$ etc. Von den fünf Valenzen des Stickstoffs sind vier durch Wasserstoff besetzt; die fünfte wird durch Hydroxyl, Chlor etc. abgesättigt.

Das Hydroxyd des Ammoniums ist nur in wässeriger Lösung beständig;

Digitized by Google

beim Versuche, es vom Wasser zu befreien, spaltet es sich in Wasser und Ammoniak.

$$NH_4.OH = H_2O + NH_3.$$

Die koncentrierte, wässerige Ammoniumhydroxydlösung des Laboratoriums enthält etwa 25 % Ammoniak, die verdünnte der Arbeitsplätze etwa 10 %. im Volksmund werden diese Lösungen auch »Salmiakgeist«, irrtümlich auch »Salmiak« genannt.

Theoretisch hat das Ammoniak mit den Ammoniumverbindungen nichts zu thun. Namentlich der Anfänger halte sich klar, dass die Ammoniumsalze sich nicht vom Ammoniak NH_3 ableiten, sondern vom hypothetischen Ammonium NH_4. Praktisch aber hat das Ammoniak sehr nahe Beziehungen zu den Ammoniumderivaten, da letztere durch Zusammentritt von Ammoniak mit Wasser oder Säuren dargestellt werden:

$$NH_3 + H_2O = NH_4.OH$$
$$NH_3 + HCl = NH_4.Cl$$
$$2\,NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4.$$

Alle Ammoniumverbindungen flüchtiger Säuren sind flüchtig; dabei spalten sie sich in einer der eben beschriebenen Zusammenlegung entgegengesetzten Weise; Ammoniumchloriddampf besteht also aus einem Gemische von Ammoniak und Salzsäuregas. Beim Abkühlen der Dämpfe vereinigen sich die Spaltungsstücke wieder. Man bezeichnet diesen Spaltungsvorgang als »Dissociation«.

In einem Reagenzglase werde eine kleine Probe Ammoniumhydroxydlösung (abgekürzt: Ammoniaklösung) erwärmt; es entweicht Ammoniak NH_3, ein farbloses stechend riechendes Gas, gemischt mit Wasserdämpfen. Man bringe in die Dämpfe einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab: es bilden sich dichte, weisse, undurchsichtige Nebel von Ammoniumchlorid, »Salmiaknebel«.

Ein Körnchen Ammoniumchlorid (Chlorammonium, Salmiak) werde mit einigen Tropfen Natronlauge übergossen und die Mischung erwärmt. Es entweicht Ammoniak.

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + H_2O + NaCl.$$

Bei diesem Versuche nehme man nur wenig Natronlauge; ein Überschuss würde das Weggehen von Ammoniak erschweren, da er es lösen würde. Nach dieser Methode wird Ammoniak in beliebigen seiner Verbindungen nachgewiesen.

Man versetze einen Tropfen Ammoniumchloridlösung mit einigen Tropfen Platinchloridlösung; es fällt gelbes Ammoniumplatinchlorid $(NH_4)_2PtCl_6$ aus, das dem Kaliumplatinchlorid sehr ähnlich ist.

Mit einem Glasstabe bringe man ein Tröpfchen Ammoniumsalzlösung in ein grösseres Becherglas voll Wasser und giesse einige Tropfen »Nesslersches Reagenz«, d. h. einer alkalischen Lösung von Kaliumjodmercurat $K_2[HgJ_4]$ hinzu. Es bildet sich sofort — bei sehr geringem Ammoniakgehalte erst nach einiger Zeit — eine Gelbbraunfärbung, die in kurzer Zeit dichter wird; schliesslich bildet sich, falls nicht gar zu wenig Ammoniumsalz vorlag, ein flockiger, brauner Niederschlag von Dimerkurammoniumjodid NH_2JHg_2O, eines Körpers, dessen

Digitized by Google

nähere Zusammensetzung nicht sicher ist. Dies ist die empfindlichste Probe auf Ammoniumverbindungen, die z. B. bei der Untersuchung von Trinkwasser auf einen etwaigen Gehalt an Ammoniumverbindungen verwandt wird.

Ammoniumhydroxyd ist eine mittelstarke Base; durch die stärkeren Basen Kali, Natron und Kalk wird es aus seinen Salzen ausgetrieben; anderseits fällt es die Mehrzahl der Metallhydroxyde aus den entsprechenden Salzen der Metalle aus. Man gebe etwas Ammoniaklösung zu je einem Kubikcentimeter von Ferrichlorid-, Bleiacetat-, Kobaltsulfatlösung, worauf Ferrihydroxyd $Fe(OH)_3$, Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$, Kobaltohydroxyd $Co(OH)_2$ ausfallen. Nur die Alkali- und Erdalkalimetallhydroxyde werden in dieser Weise nicht ausgefällt.

Sehr interessant und wichtig ist, dass die Basicität des Ammoniumhydroxyds durch Zusatz von Ammoniumsalzen der starken Säuren zu seiner Lösung abgeschwächt wird. Dies zeigt sich im Verhalten des Ammoniumhydroxyds solchen Metallhydroxyden gegenüber, die nur wenig schwächer sind als jenes.

Man setze zu etwas Magnesiumsulfatlösung etwas Ammoniaklösung; es fällt weisses Magnesiumhydroxyd aus.

Man wiederhole den Versuch mit einer reichlich mit Ammoniumchlorid versetzten Magnesiumsulfatlösung: es entsteht jetzt kein Niederschlag.

Da sich im ersten Versuche bei der Fällung Ammoniumsulfat bildet, wird die Fällung nur unvollständig sein: ein Teil des Magnesiums bleibt in Lösung, weil sich nach Ausfällung eines bestimmten Anteiles vom vorhandenen Magnesium soviel Ammoniumsulfat gebildet hat, dass durch dieses die Basicität des übrigen Ammoniumhydroxyds herabgedrückt und der des Magnesiumhydroxyds gleich gemacht wird.

Dieselbe Erscheinung wie bei der Magnesiumsalzlösung beobachtet man bei den Lösungen von Zink-, Mangan-, Kobalt-, Nickelsalzen und bei Ferrosalzlösungen, da auch die Basicität des Zinkhydroxyds, des Manganohydroxyds, des Kobaltohydroxyds, des Nickelohydroxyds und des Ferrohydroxyds nur um ein geringes schwächer als die des Ammoniumhydroxyds ist.

Ammoniak NH_3 hat die Fähigkeit, sich an manche Metalle anzulagern und mit ihnen Atomencomplexe zu bilden, die sich wie ein einheitliches neues Metallatom verhalten. Die sich von diesen Atomkomplexen ableitenden Salze haben andere Eigenschaften als die vom Metall selbst sich ableitenden Salze. Zum Beispiel wird das durch Zusatz von Ammoniaklösung zu Silbernitrat gebildete Silberammoniaknitrat $[AgNH_3]NO_3$ nicht durch Chloride gefällt; das Chlorid $[AgNH_3]Cl$ ist in Wasser leicht löslich. Das Kupferammoniaksulfat $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ist tiefblau gefärbt, während alle übrigen vom Kupfer sich ableitenden wasserlöslichen Salze eine hellblaue Lösung geben. Zur Namenbildung dieser Salze wird das Wort »ammin« benutzt, unter dem der Komplex NH_3 verstanden ist; die Zahl der addierten Ammoniakmolekeln wird

Digitized by Google

durch das vorgesetzte griechische Zahlwort bezeichnet, z. B. $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ Tetramminkuprisulfat, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ Hexamminkobaltichlorid.

Die Chemie der »complexen Verbindungen«, zu denen diese Metallammoniaksalze zu rechnen sind, ist weniger einfach und beginnt erst in neuerer Zeit sich zu klären. Auf jeden Fall sind diese komplexen Verbindungen von den Doppelsalzen zu unterscheiden, von denen später gesprochen werden soll.

2. Erdalkalimetalle.

Die Erdalkalimetalle Kalcium, Strontium, Baryum sind gelbe feste Metalle, die — wenn auch bedeutend beständiger als die Alkalimetalle — doch noch ein grosses Streben, sich zu oxydieren, besitzen. Sie werden unter Ligroïn aufbewahrt; Wasser wird durch sie zerlegt. Ihre Oxyde sind weisse, erdige Körper, die nicht hygroskopisch sind; die Hydroxyde ziehen im feuchten Zustande Kohlensäure aus der Luft an und documentieren sich dadurch als starke Basen; sie bläuen rotes Lakmuspapier stark. Die Chloride und Nitrate sind leicht in Wasser löslich; die Karbonate, Sulfate, Phosphate sind in Wasser sehr schwer löslich; wenig löslich sind die Hydroxyde. Die Sulfide sind nur auf trockenem Wege darstellbar; mit Wasser zersetzen sie sich zu Schwefelwasserstoff und Metallhydroxyden.

$$CaS + 2\,H_2O = H_2S + Ca(OH)_2.$$

Kalciumoxyd CaO	Kalciumsulfat $CaSO_4$
Kalciumhydroxyd $Ca(OH)_2$	Kalciumkarbonat $CaCO_3$
Kalciumchlorid $CaCl_2$	Kalciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$
Kaliumnitrat $Ca(NO_3)_2$	Kalciumsulfid CaS.

Kalcium.

Ein Stückchen Kreide (= Kalciumkarbonat $CaCO_3$) werde in einem trocknen Reagenzglase erhitzt, bis das Glas zu erweichen beginnt. Neben etwas Wasserdampf entweicht Kohlensäureanhydrid, das mit einem am Glasstabe hängenden Tropfen Kalkwasser nachgewiesen werde. Dieser Process wird als »Brennen« mit Kalkstein, Marmor, Kreide technisch im grossen Maasse ausgeführt. Dabei entsteht der »gebrannte Kalk«.

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Ein etwa haselnussgrosses Stück gebrannter Kalk werde in einem Reagenzglase mit wenig Wasser befeuchtet. Nach und nach füge man in Tropfen soviel Wasser hinzu, als von den Stücken aufgesaugt wird. Die Masse erwärmt sich dabei von selbst, erst allmälig, dann schneller, schliesslich so stark, dass überschüssiges Wasser verdampft, und der Dampf in Strömen aus dem Glase dringt. Es bleibt, wenn gerade

Digitized by Google

die richtige Menge Wasser genommen ist, ein trockenes, weisses Pulver; wenn zu viel verwandt wurde, bleibt ein steifer Brei von Kalciumhydroxyd. Dieser Process wird als »Löschen des Kalks« bezeichnet.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Der gelöschte Kalk wird mit Sand und Wasser gemischt als »Mörtel« zu Bauzwecken verwandt. Beim Trocknen zieht er Kohlensäure an, und das sich bildende Kalciumkarbonat verkittet die Sandkörner und Bausteine.

Eine Probe Kalciumhydroxyd werde mit Wasser zu einer dünnen milchigen Flüssigkeit gemischt: »Kalkmilch«.

Eine Probe Kalciumhydroxyd werde mit viel Wasser geschüttelt; durch Filtration erhält man eine wasserklare Lösung von Kalciumhydroxyd: »Kalkwasser«.

Ein haselnussgrosses Stück Kreide oder Marmor werde in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Es werde filtriert und das Filtrat in einer kleinen Abdampfschale unter andauerndem Rühren über freiem Feuer eingedampft. (Abzug oder Stinkraum!) Es bleibt eine körnige, weisse Masse, die noch eine Molekel Krystallwasser enthält, zurück: »gekörntes Kalciumchlorid« $CaCl_2 + H_2O$.

Ein kleiner Teil davon werde auf dem Platinbleche geschmolzen; es entweicht der Rest des Wassers und wasserfreies Kalciumchlorid hinterbleibt.

Gekörntes und geschmolzenes Kalciumchlorid sind hygroscopisch und werden im Laboratorium vielfach zum Entwässern von Gasen und Flüssigkeiten benutzt.

Der Rest des gekörnten Kalciumchlorids werde in destilliertem Wasser aufgelöst. Es löst sich nicht alles, sondern man erhält eine trübe Lösung, die erst auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure klar wird. Der Grund hierfür ist der, dass beim Erhitzen ein kleiner Teil des Kalciumchlorids unter Abgabe von Salzsäure in basisches — wasserunlösliches — Salz übergeht.

$$CaCl_2 + H_2O = Ca\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} + HCl.$$

Eine derartige Spaltung von Säurerest und Metall eines Salzes durch Wasser kommt vielfach vor; sie wird mit dem Namen »Hydrolyse« oder »hydrolytische Spaltung« belegt.

Ein mit Kalciumsalzlösung befeuchteter Platindraht färbt die Flamme tief rotgelb.

Mit je einem Kubikcentimeter Kalciumchloridlösung stelle man die folgenden Reactionen an.

Ammoniak: giebt keine Fällung: Ammoniumhydroxyd ist schwächer basisch als Kalciumhydroxyd. Lässt man die Mischung im offenen Gefässe längere Zeit stehen, so trübt sie sich durch Ausscheidung von Kalciumkarbonat, wozu die nötige Kohlensäure aus der Luft angezogen wird.

Digitized by Google

Natronlauge: flockige, weisse Fällung von Kalciumhydroxyd: Natriumhydroxyd ist stärker basisch als Kalciumhydroxyd. Kalciumhydroxyd steht in seiner Basicität also zwischen den Alkalien und dem Ammoniumhydroxyd.

$$CaCl_2 + 2\,NaOH = Ca(OH)_2 + 2\,NaCl.$$

Wenn die Lösung zu verdünnt ist, entsteht keine Fällung durch Natronlauge, weil dann das in Freiheit gesetzte Kalciumhydroxyd gelöst bleibt.

Natriumkarbonat: giebt mit neutraler Kalciumchloridlösung eine flockige Fällung von schwer löslichem Kalciumkarbonat, die beim Erwärmen der Masse allmälig in eine unlösliche krystallisierte Modification übergeht und sich dann gut zu Boden setzt. Die Erscheinung, dass ein zuerst sehr fein flockiger Niederschlag nach einiger Zeit oder bei einigem Erwärmen krystallinisch wird, findet sich in der unorganischen Chemie vielfach.

Man setze jetzt zur Mischung etwas Natriumsulfatlösung und koche auf; man filtriere, wasche Filter und Niederschlag gut mit destilliertem Wasser aus. Der Filterrückstand löst sich dann völlig in Salzsäure auf, da er unverändert Kalciumkarbonat geblieben ist. Bei der gleichen Reaction verhält sich Baryum anders als Kalcium, so dass auf diesem Unterschiede eine Methode der Trennung basieren kann.

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaCl.$$

Setzt man aber zu schwach angesäuerter Kalciumchloridlösung eine Lösung von Natriumkarbonat, so fällt unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid nur ein Teil des Kalciums als Kalciumkarbonat aus, ein anderer Teil bleibt als Kalciumhydrokarbonat $Ca(CO_3H)_2$ gelöst. Kalciumhydrokarbonat ist in Wasser erheblich leichter löslich als das neutrale Kalciumkarbonat. Man filtriere die Mischung und erhitze das wasserklare Filtrat zum Kochen; es trübt sich und unter Kohlendioxydentwicklung fällt Kalciumkarbonat aus.

$$CaCl_2 + 2\,Na_2CO_3 + 2\,HCl = 4\,NaCl + Ca(CO_3H)_2$$
$$Ca(CO_3H)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Im Quell- und Flusswasser ist das Kalcium zum grossen Teil als Hydrokarbonat gelöst enthalten und fällt beim Stehenlassen oder Aufkochen des Wassers als Kesselstein oder Kesselschlamm aus.

Schwefelsäure: fällt weisses feinkörniges Kalciumsulfat — aus concentrierten Lösungen sofort, aus verdünnten erst nach einiger Zeit. Kalciumsulfat ist in reinem Wasser etwas löslich: »Gypswasser«.

Natriumphosphat: flockig voluminöser Niederschlag von Kalcium hydrophosphat, der beim Stehen krystallinisch wird.

$$CaCl_2 + Na_2HPO_4 = 2\,NaCl + CaHPO_4.$$

Digitized by Google

Auf Salzsäurezusatz löst sich der Niederschlag; wird zu dieser Lösung Natronlauge oder Ammoniak gesetzt, so fällt neutrales Kalciumphosphat aus.

$$CaHPO_4 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_3PO_4$$

$$3\,CaCl_2 + 2\,H_3PO_4 + 6\,NaOH = Ca_3(PO_4)_2 + 6\,H_2O + 6\,NaCl.$$

In Gegenwart von Phosphorsäure wird also aus sauren Erdalkalisalzlösungen — Strontium- und Baryumsalzlösungen verhalten sich ebenso — durch Ammoniak etc. neutrales Erdalkaliphosphat gefällt. Dies Verhalten ist für die Analyse von Wert.

Ammoniak und Oxalsäure: giebt einen äusserst schwer löslichen weissen Niederschlag von Kalciumoxalat (+ 1 Mol. H_2O); Kalciumoxalat ist schwerer löslich als Kalciumsulfat; man erhält aus Gypswasser auf Zusatz von Ammoniak und Oxalsäurelösung, einen Niederschlag. Infolgedessen braucht man in der quantitativen Analyse das Oxalat zur Abscheidung des Kalciums. Zur Trennung von Strontium und Baryum kann diese Reaction aber nicht benutzt werden, weil diese Metalle ebenfalls schwerlösliche Oxalate bilden.

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2\,NH_4Cl.$$

Bei starkem Glühen geht Kalciumoxalat in Kalciumoxyd über.

$$CaC_2O_4 = CaO + CO_2 + CO.$$

Strontium.

Eine Probe eines Strontiumsalzes werde an einem Platindrahte in der entleuchteten Bunsenbrennerflamme erhitzt: die Flamme färbt sich — namentlich wenn die Probe mit Salzsäure befeuchtet ist — intensiv rot.

Den Reagentien: Ammoniak, Natron, Ammoniumkarbonat, Natriumphosphat, Ammoniumoxalat, Schwefelsäure gegenüber verhält sich die Lösung eines Strontiumsalzes wie die Kalciumsalzlösung.

Zu einer Strontiumsalzlösung werde das gleiche bis doppelte Volumen Gypswasser gesetzt: es entsteht — gewöhnlich erst nach einiger Zeit — ein weisser Niederschlag von Strontiumsulfat, das schwerer löslich als Kalciumsulfat ist. Auch Strontiumsulfat ist noch etwas in Wasser löslich: Strontiumsulfatwasser.

Baryum.

Baryumsalze verhalten sich den Reagentien: Ammoniak, Natron, Ammoniumkarbonat, Natriumphosphat, Ammoniumoxalat gegenüber wie Kalciumsalze.

Digitized by Google

Der Baryumhydroxydniederschlag ist in Wasser erheblich leichter löslich als Kalciumhydroxyd; aus kochendem Wasser lässt sich Baryumhydroxyd gut krystallisieren.

Eine Probe Baryumsalz färbt die Flamme grün; namentlich nach dem Befeuchten mit Salzsäure tritt die Färbung deutlich auf.

Etwas Baryumchloridlösung giebt sowohl mit Strontiumsulfatwasser, als auch mit Gypswasser sofort einen Niederschlag von Baryumsulfat. Das Sulfat des Baryums ist das schwerstlösliche der Erdalkalimetallsulfate.

Fällt man Baryum kalt als Sulfat aus, so ist der Niederschlag meist so feinkörnig, dass er durchs Filter durchläuft. Dagegen ist der heiss bereitete Niederschlag, namentlich wenn man ihn mit der Flüssigkeit noch einige Zeit nach der Fällung hat warm stehen lassen, so grobkörnig, dass er nicht mit durchs Filter läuft. Man stelle einen Versuch in der Weise an, dass man etwas Baryumchloridlösung in einem Becherglase mit Wasser verdünnt, mit etwas Salzsäure ansäuert und die siedend heisse Mischung mit etwas verdünnter Schwefelsäure fällt, die in einem Reagenzglase zum Kochen erhitzt ist. Nach kurzem Stehen setzt man noch einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, um festzustellen, ob alles Baryum ausgefällt ist, oder ob noch davon in der Lösung enthalten ist. Ist alles ausgefällt, so kann man nach weiterem kurzen Stehen in der Wärme, während dessen sich die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig klärt, filtrieren. Das abfiltrierte Baryumsulfat werde ausgewaschen und zum übernächsten Versuche aufgehoben.

Um Baryum mit Schwefelsäure oder Schwefelsäure mit Baryumsalzlösung zu fällen, verfahre man in der Analyse stets in dieser Weise.

Eine Probe Baryumchloridlösung werde mit Natriumkarbonatlösung gefällt; man setze so viel Natriumkarbonatlösung hinzu, bis auf weiteren Zusatz keine Vermehrung des Niederschlages mehr eintritt, also alles Baryum als Karbonat ausgefällt ist. Zur Mischung gebe man jetzt Natriumsulfatlösung und koche die Mischung etwa fünf Minuten. Man filtriere und wasche Niederschlag und Filter gründlich mit Wasser aus. Der Niederschlag ist jetzt in verdünnter Salzsäure unlöslich geworden, da er in Baryumsulfat übergegangen ist. Unterschied von Kalcium- und Strontiumkarbonat.

Um Baryumsulfat, das sich in keinem Lösungsmittel auflösen lässt, in eine auflösbare Verbindung überzuführen, muss man »aufschliessen.« Zu diesem Zwecke führt man es mittelst eines Schmelzprocesses in das Karbonat über. Man mische eine kleine Probe Baryumsulfat mit etwa der doppelten Menge eines Gemisches von gleich viel trocknem Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat und schmelze das Gemenge einige Minuten auf einem Platinbleche, dessen Ränder hochgebogen sind, so dass eine kleine Wanne entsteht. Die Schmelze lasse man erkalten und löse sie, soweit sie überhaupt lös-

Digitized by Google

lich ist, in heissem Wasser auf; es hinterbleibt ein weisses Pulver, das man abfiltriert und sorgfältig mit destilliertem Wasser auswäscht, bis einige durchfliessende Tropfen des Waschwassers mit einem Tropfen Baryumchloridlösung keinen Niederschlag mehr geben, also alle Schwefelsäure vom Filter und Niederschlage entfernt ist. Der gut ausgewaschene Niederschlag löst sich jetzt vollkommen in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Das Baryumsulfat ist also durch den Schmelzprocess mit Alkalikarbonat in Baryumkarbonat übergeführt worden — die Reaction nimmt hier den umgekehrten Verlauf als in wässeriger Lösung.

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$

Eine Probe Baryumchloridlösung giebt mit gelber Kaliumchromatlösung einen gelben Niederschlag von Baryumchromat; Kalcium und Strontiumsalz werden durch Kaliumchromatlösung nicht gefällt.

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + 2\,KCl$$

Grad der Löslichkeit.

Im Anschlusse an die Erdalkalimetallsalze empfiehlt sich ein vergleichendes Studium der »Löslichkeitsgrade« von entsprechenden Verbindungen dieser drei Metalle. Leicht löslich sind die Chloride und Nitrate, am leichtesten vom Kalcium, weniger vom Strontium, am wenigsten vom Baryum. Schwer löslich sind die Sulfate, und zwar nimmt die Löslichkeit, wie wir gesehen haben, ebenfalls vom Kalciumsulfat zum Baryumsulfat ab. Sehr schwer löslich sind die Karbonate; sie können ebenso wie beim Baryum das Sulfat, zur quantitativen Abscheidung der Metalle aus Lösungen benutzt werden. Dass aber auch sie nicht ganz unlöslich sind, zeigt die eigentümliche Umwandlung ausgeschiedenen festen Baryumkarbonats in festes Baryumsulfat, die deshalb auffallend ist, weil feste Körper chemisch nicht reagieren. Sie erklärt sich daraus, dass ein, wenn auch sehr geringer Teil des Karbonats in Lösung ist; dieser setzt sich zum Teil mit Natriumsulfat zu Baryumsulfat um, das sich nun, als schwerer löslich denn das Karbonat, ausscheidet; dafür gehen neue Mengen Baryumkarbonat in Lösung, setzen sich um, und so fort, bis in einer bestimmten Spanne Zeit alles Baryumkarbonat einmal gelöst gewesen ist und sich dabei in Sulfat umgesetzt hat. Zur Durchführung der Reaction genügt also nicht ein kurzes Aufkochen, sondern ist ein längeres Kochen nötig; bei kleinen Mengen genügen einige Minuten. Die gleiche Reaction geht beim Kalcium- und Strontiumkarbonat nicht vor sich, weil das Kalcium- und Strontiumsulfat erheblich leichter löslich als die Karbonate sind, die sich zuerst bildenden kleinen Mengen Sulfat sich also nicht ausscheiden und die Umsetzung deshalb im ersten Stadium stehen bleibt. Eingehender als das hier möglich ist, sind die Verhältnisse dieser interessanten Reaction in dem in der Einleitung erwähnten Buche von W. Ostwald dargelegt.

Aus diesem Beispiele ersieht man, dass selbst die schwerstlöslichen Substanzen, und zu diesen gehört Baryumsulfat und Baryumkarbonat, in gewissem Grade in Wasser löslich sind. Ganz unlösliche Substanzen giebt es nicht; wohl aber ist bei einer Reihe von Körpern der Grad der Löslichkeit ein so geringer, dass sie für praktische Zwecke als unlöslich gelten können; z. B. braucht 1 gr Baryumsulfat zur Lösung über 400 l reines Wasser; in

Digitized by Google

schwefelsäurehaltigem Wasser ist die Löslichkeit des Baryumsulfates noch bedeutend geringer.

Eine Folge davon ist, dass absolute Trennungen durch Fällung unmöglich sind. Wenn wir mit den besten analytischen Hilfsmitteln eine Substanz aus einer Lösung ausgefällt haben, bleibt stets noch ein wenn auch sehr geringer Teil davon in Lösung zurück. Für die qualitative und in noch höherem Maasse für die quantitative Analyse brauchbar sind zu Trennungen nur diejenigen Fällungsreactionen, bei denen der zurückbleibende Anteil möglichst klein ist.

Theorie der wässerigen Lösungen.

Die unverdünnten Säuren, Basen und Salze bestehen im allgemeinen aus solchen Molekeln, als durch ihre Formeln ausgedrückt wird. Beim Auflösen in Wasser geht aber in mehr oder weniger starkem Maasse ein Teilungsprocess vor sich. Eine verdünnte wässerige Lösung von Salzsäure HCl enthält z. B. nicht mehr Molekeln HCl gelöst, sondern sie enthält die neuen Molekeln H und Cl; diese Teilmolekeln sind von den Atomen Wasserstoff und Chlor völlig verschieden und zwar dadurch, dass sie mit beträchtlichen Mengen Electricität geladen sind, das Wasserstoffatom mit positiver, das Chloratom mit der gleichen Menge negativer Electricität. Diese electrisch geladenen Teilungsproducte werden mit dem Namen »Jonen« bezeichnet; den Teilungsprocess selbst nennt man »electrolytische Spaltung« oder »Jonisation.« Führt man in geeigneter Weise Electricität zu einer Lösung einer electrolytisch gespaltenen Substanz, so nehmen die Jonen je die entgegengesetzte Electricität auf, als mit der sie selbst geladen sind, und gehen in die electrisch neutralen Atome oder Atomgruppen über, die sich dann ausscheiden oder weiter reagieren; bei Verwendung von Salzsäure würde electrisch nicht geladenes Chlorgas und Wasserstoffgas entweichen.

Durch die electrolytische Dissociation zerfallen die Säuren in positiv geladene Wasserstoffionen und negativ geladene Säurerestionen oder »Anionen« z. B. $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{Cl}$; $\overset{+}{H}$, $\overset{+}{H}$ und $\overset{--}{SO_4}$ oder $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{HSO_4}$; $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{H_2PO_4}$; die Basen zerfallen in die negativ geladenen Hydroxylionen und die positiv geladenen Baserestionen oder »Kationen« (z. B. $\overset{-}{OH}$ und $\overset{+}{Na}$; $\overset{-}{OH}$, $\overset{-}{OH}$ und $\overset{++}{Ca}$); die Salze schliesslich zerfallen in positive Baserestionen und negative Säurerestionen; (z. B. $\overset{+}{Na}$ und $\overset{-}{Cl}$; $\overset{+}{NH_4}$ und $\overset{-}{NO_3}$).

Die electrolytische Spaltung erstreckt sich in den Lösungen nicht auf alle Molekeln, sondern je nach dem chemischen Character der Substanz und den äusseren Bedingungen auf einen bald grösseren bald kleineren Anteil. Der Bruchteil der zerlegten Molekeln wird als »Dissociationsgrad« bezeichnet. Wenn in einer bestimmten Lösung der Dissociationsgrad der gelösten Substanz 0.8 ist, so heisst das, dass acht Zehntel der gelösten Substanz der electrolytischen Dissociation anheim gefallen sind.

Diese von Svante Arrhenius Mitte der achtziger Jahre dieses Jahrhunderts zuerst ausgesprochene Lehre erfuhr in den ersten Jahren ihres Bestehens gewaltigen Widerspruch und Zweifel. Es werden durch sie aber soviel chemische wie physikalische Erscheinungen, die bis dahin nicht verständlich waren, in einfacher Weise erklärt, dass wir die Theorie als wohlgestützt ansehen müssen. Eine der wichtigsten Stützen ist die, dass in der That die Molekelgewichte der gelösten Stoffe, die sich neuerdings direct bestimmen lassen, der Zerlegung entsprechend kleiner gefunden werden, als der ungeteilten Formel zukommt. Bei Natriumchlorid findet man z. B. das Molekelgewicht 29.2, also die Hälfte des der Formel [NaCl = 58.4] entsprechenden Wertes, weil jede Molekel Natriumchlorid in zwei Molekeln zerfallen ist.

Digitized by Google

Im folgenden seien einige Fälle erwähnt, bei denen die Theorie der electrolytischen Dissociation sich als förderlich erwiesen hat. Näheres muss Kolleg und Selbststudium ergeben.

Der Vorgang der Neutralisation einer Säure mit einer Base in wässeriger Lösung besteht nach der Dissociationstheorie im folgendem. Wenn die Säure (z. B. $\overset{+}{H}, \overset{-}{Cl}$) zur Base (z. B. $\overset{+}{Na}, \overset{-}{OH}$) gegeben wird, vereinigen sich die Wasserstoffionen mit den Hydroxylionen zu dem elektrolytisch nicht dissociierten Wasser, und die Baserestionen bleiben mit den Säurerestionen in Lösung. Also

$$\overset{+}{H}, \overset{-}{Cl} + \overset{+}{Na}, \overset{-}{OH} = H_2O + \overset{+}{Na}, \overset{-}{Cl}.$$

Der einzige Körper, der sich bei dem Neutralisationsprocesse wirklich bildet, ist demnach das Wasser.

Diese Erklärung des Neutralisationsvorganges, die der bisherigen Anschauung absolut entgegengesetzt ist, wird durch das thermochemische Verhalten unterstützt. Wie schon früher bemerkt wurde, sind alle chemischen Reactionen mit thermischen Reactionen verknüpft. Es hatte sich schon früher die damals nicht verständliche Gesetzmässigkeit gezeigt, dass bei der Neutralisation aequivalenter Mengen beliebiger, starker Säuren mit aequivalenten Mengen beliebiger, starker Basen in wässeriger Lösung jedesmal die gleiche Wärmemenge in Freiheit gesetzt wird. Der Grund für diese Erscheinung ist, wie wir jetzt leicht erkennen, der, dass bei allen Neutralitationsvorgängen der chemische Process der gleiche ist, nämlich Bildung von Wasser aus den Jonen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{OH}$.

Eine übrigens schon alte Anschauung ist die, dass die Jonen für einen durch eine Lösung gehenden electrischen Strom die Träger der Electricität sind. Nur solche Flüssigkeiten leiten, die Jonen enthalten. Wasser ist nicht merklich electrolytisch dissociiert, also leitet es den electrischen Strom so gut wie gar nicht. Gute Leiter sind dagegen die wässerigen Lösungen der Salze, Säuren und Basen, also aller der Substanzen, die wir als electrolytisch dissociiert kennen gelernt haben. Ein gelöster Körper leitet um so besser, je weiter er in Jonen zerfallen ist; auf Grund dieser Überlegung erkennt man, dass man auf rein physikalischem Wege (durch Leitfähigkeitsbestimmungen) den Grad der electrolyischen Dissociation ableiten kann. Und der Versuch hat ergeben, dass die auf diesem Wege ermittelten Werte für den Dissociationsgrad einer gelösten Substanz mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten (z. B. den aus Molekelgewichtsbestimmungen abgeleiteten) übereinstimmen.

Wie das obige Beispiel des Neutralisationsvorganges zeigt, beruht die Reactionsfähigkeit der Säuren auf dem Vorhandensein von Wasserstoffionen. Die Stärke der Säuren ist ganz allgemein abhängig von der Zahl Wasserstoffionen, die in der Lösung vorhanden sind. Je stärker dissociiert eine Säure ist, je grösser also die Zahl der Wasserstoffionen unter sonst gleichen Umständen ist, desto stärker wirkt die Säure. Auch hier haben die physikalischen Untersuchungen zu demselben Resultate geführt, wie die chemischen Untersuchungen: so sind die in wässeriger Lösung fast völlig elektrolytisch gespaltenen Salz- und Salpetersäure rein chemisch sehr starke Säuren. Nur wenig schwächer ist die Schwefelsäure. Essigsäure ist eine schwache, Kohlensäure, Schwefelwasserstoffsäure sind sehr schwache Säuren; erstere ist wenig, letztere sind ausserordentlich wenig elektrolytisch dissociiert.

Ebenso verhält es sich mit den Basen. Die stärksten Basen sind die, die am meisten Hydroxylionen abgeben, wie Kali, Natron; wenig gespalten ist die mässig starke Base Ammoniumhydroxyd, noch weniger sind die schwachen Basen dissociiert.

In einer wässerigen Lösung von Kohlensäure sind also hauptsächlich Mo-

Digitized by Google

lekeln H_2CO_3 vorhanden, daneben in geringerem Maasse die Jonen $\overset{+}{H}$, $\overset{+}{H}$ und $\overset{--}{CO_3}$, ferner $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{HCO_3}$ und schliesslich ist etwas Kohlendioxyd CO_2 gelöst enthalten.

In einer wässerigen Ammoniaklösung sind hauptsächlich NH_4OH Molekeln gelöst, daneben die Jonen $\overset{+}{NH_4}$ und $\overset{-}{OH}$ und schliesslich etwas NH_3.

Von den physikalischen Eigenschaften der Lösungen sei zuletzt noch die augenfälligste, die Farbe, erwähnt. Die Farbe einer Lösung ist von der Farbe der vorhandenen Jonen und der gelösten Molekeln abhängig. So sind alle Kuprisalzlösungen mit farblosen Saureionen gleich gefärbt, vorausgesetzt, dass sie genügend verdünnt sind und gleichen Kupfergehalt besitzen; ebenso alle Kobaltsalze, alle Nickelsalze etc; alle Chromate mit farblosem Baseion geben gelb, alle Pyrochromate rot gefärbte Lösungen. Verschwinden die färbenden Jonen, so tritt Entfärbung ein, z. B. bei der Reduction von Kuprisalz zu Kuprosalz, da die einwertigen Kupferionen der Kuprosalze farblos sind.

Die chemischen Reactionen der Lösungen sind Jonenreactionen. In wässeriger Lösung reagieren demnach alle die Substanzen gleich, die ein gleiches Jon besitzen. So wird das Baryum aller Baryumsalzlösungen mit Schwefelsäure gefällt; alle Lösungen, die Chlor als Jon enthalten, geben mit Silbernitrat aus angesäuerter Lösung einen Niederschlag von Silberchlorid. Dagegen fällt Silbernitrat aus einer Lösung von Kaliumchlorat $KClO_3$ kein Silberchlorid, weil in einer Kaliumchloratlösung keine Chlorionen, sondern nur die Chlorsäureionen $\overset{-}{ClO_3}$ enthalten sind. Silbernitrat ist also kein Reagenz auf Chlor schlechthin, sondern nur ein Reagenz auf Chlorionen. Hierin liegt im wesentlichen die Erklärung der sogenannten anomalen Reactionen der unorganischen Chemie.

Eine wichtige Frage ist die: welche Jonen eines Gemisches vereinigen sich unter Abgabe ihrer electrischen Ladung zu electrisch nicht geladenen Körpern und welche Jonen bleiben? oder in anderen Worten: welche der möglichen Reactionen geht vor sich. Die Antwort ruht in dem Satze, dass stets die möglichst wenig dissociirten Verbindungen sich zu bilden bestrebt sind. So bildet sich sofort beim Mischen von Säure und Baselösung Wasser aus den Wasserstoff- und Hydroxylionen, weil dieses von allen Körpern, die entstehen könnten, am wenigsten dissociiert ist. Beim Zusatz von Salzsäure zu Natriumacetatlösung bilden sich wesentlich Natrium- und Chlorionen, während die Essigsäureionen mit Wasserstoffionen der Salzsäure zu nicht dissociierter Essigsäure zusammentreten etc. Komplicierter werden die Verhältnisse, wenn sich aus der Lösung einzelne Bestandteile fest ausscheiden.

Der Dissociationsgrad einer Verbindung ist nicht constant, sondern er ist von den äusseren Verhältnissen abhängig. Je verdünnter eine Lösung ist, desto weiter geht die Dissociation; je koncentrierter sie ist, desto geringer ist der Dissociationsgrad. Hiervon kann man sich leicht durch folgenden Versuch überzeugen, zu dem ein Salz, das im dissociierten Zustande eine andere Farbe besitzt als im nicht dissociierten Zustande, verwandt werden soll. Man stelle ein wenig einer möglichst koncentrierten Lösung von Kuprichlorid her; da die Kupriionen blau, die Kuprichloridmolekeln aber gelbbraun gefärbt sind, da ferner in einer koncentrierten Kuprichloridlösung das Salz nur zum Teil dissociiert ist, so wird die Lösung eine Mischfarbe von blau und gelb, also grün besitzen. Wird diese Lösung nun allmälig mit Wasser verdünnt, so wird sie blaustichiger; bei starker Verdünnung geht der Farbton in ein reines Blau über — entsprechend einer vollständigen Dissociation des gelösten Kuprichlorids.

Dasselbe — wenn auch weniger deutlich — beobachtet man bei einer

Digitized by Google

Kobaltchloridlösung, die sehr koncentriert — namentlich in der Wärme — blaurot, verdünnt aber gelbstichig rot erscheint.

Der Dissociationsgrad sinkt, wenn in der Lösung die eine der Jonenarten künstlich vermehrt wird, z. B. dadurch, dass man zu einer Salzlösung etwas freie Säure oder Base des Salzes hinzufügt. Recht augenfällig ist dieser Einfluss bei der eben benutzten Kuprichloridlösung; wird nämlich zu der grünen koncentrierten Kuprichloridlösung etwas koncentrierte Salzsäure gesetzt, so wird das Grün gelbstichiger und geht bei starkem Salzsäurezusatz in ein reines Gelbbraun über; ist doch durch den Zusatz von Salzsäure der Procentgehalt an Chlorionen in der Lösung erhöht worden.

Ein Specialfall dieses Gesetzes ist die schon oben behandelte Thatsache, dass die Basicität einer Ammoniumhydroxydlösung durch Zusatz von Ammoniumsalzen herabgedrückt wird. Durch die starke Vermehrung der Ammoniumionen, die das im Verhältnis zum mässig dissociierten Ammoniumhydroxyd stark dissociierte Chlorid hervorbringt, wird die elektrolytische Spaltung des Ammoninmhydroxyds beträchtlich herabgedrückt: die Zahl der Hydroxylionen nimmt ab, nnd die Wirkung der Base schwächt sich soweit, dass sie nicht mehr Magnesinm-, Zink-, Ferro- und andere Salze auszufällen im Stande ist.

Zahlreiche Eigentümlichkeiten, die bei essigsauren Lösungen zu beobachten sind, ferner die geringere Löslichkeit von Chlorwasserstoffgas in Chloridlösungen oder in verdünnten Säuren reinem Wasser gegenüber beruhen im letzten Grunde anf diesem Gesetze.

Auch bei schwerlöslichen Körpern wie Baryumkarbonat und Baryumsulfat kann man von einem Dissociationsgrade sprechen, indem man die Dissociation des gelösten Anteils darunter versteht.

Eine exacte Ableitung und Behandlung dieser Fragen ist aber nur auf Grund des Massenwirkungsgesetzes möglich, das an dieser Stelle nicht näher behandelt werden kann.

3. Magnesiumgruppe.

Als Metalle der Magnesiumgruppe seien das Beryllium, Magnesium, Zink, Kadmium zusammengefasst. Es sind an der Luft wohl beständige Körper, die sich nur oberflächlich mit einem dünnen Häutchen Oxyd bedecken, welches das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. Im glühenden Zustande verbinden sie sich leichter mit Sauerstoff; erhitztes Magnesium verbrennt ohne weitere Wärmezufuhr.

Die Oxyde nnd Karbonate — Berylliumkarbonat ist noch nicht mit Sicherheit rein dargestellt — sind im Wasser sehr schwer löslich; die Chloride, Nitrate, Sulfate sind leicht löslich. Von den Sulfiden ist Kadmiumsulfid am beständigsten, da es erst von kochender verdünnter Schwefelsäure zerlegt und gelöst wird; weniger beständig ist das Zinksulfid, das sich schon in kalter verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löst. Magnesiumsulfid und das noch nicht rein gewonnene Berylliumsulfid werden schon durch Wasser zerlegt; sie können nur anf trockenem Wege dargestellt werden.

Magnesium.

Ein Stück Magnesiumband von Fingerlänge werde an einem Ende mit einer Pincette gefasst und am anderen in eine Flamme gehalten; es entzündet sich und verbrennt ohne weitere Wärmezufuhr

Digitized by Google

mit blendend hellem, weissen Lichte und mit Erzeugung eines weissen Rauches zu Magnesiumoxyd. Den Verbrennungsrückstand bringe man in eine Porcellanschale.

Eine Probe des Rückstandes werde mit einem Tropfen Wasser auf rotes Lackmuspapier gebracht; dieses bläut sich nach einiger Zeit, da das Magnesiumoxyd langsam Wasser addiert und das gebildete Magnesiumhydroxyd nicht ganz unlöslich in Wasser ist.

Der Rest des Magnesiumoxydrückstandes werde in einigen Tropfen Salzsäure (möglichst wenig!) gelöst, die Lösung mit etwas Wasser verdünnt und von geringen ungelöst gebliebenen Partikelchen abfiltriert. Diese bestehen wesentlich aus Kieselsäure, die sich bei der Verbrennung von etwas im Magnesium enthalten gewesenen Siliciums gebildet haben. Die Magnesiumchloridlösung werde zu folgenden Fällungsreactionen benutzt.

Natronlauge: giebt einen weissen, flockigen Niederschlag von Magnesiumhydroxyd.

$$MgCl_2 + 2\ NaOH = Mg(OH)_2 + 2\ NaCl.$$

Ammoniak: weisses Magnesiumhydroxyd; die Fällung ist, wie schon beim Ammoniumhydroxyd besprochen wurde, nicht vollständig; der Niederschlag löst sich auf Zusatz von Ammoniumchlorid wieder auf. Wenn zum Auflösen des Magnesiumoxyds zu viel Salzsäure verwandt wurde, entsteht überhaupt kein Niederschlag. Der Versuch ist dann mit etwas säurefreier Magnesiumsulfatlösung zu wiederholen.

$$MgCl_2 + 2\ NH_4OH = Mg(OH)_2 + 2\ NH_4Cl$$ (In Abwesenheit von Ammoniumsalzen.)

$$Mg(OH)_2 + 2\,NH_4Cl = MgCl_2 + 2\ NH_4OH$$ (In Gegenwart von Ammoniumsalzen.)

Natriumkarbonat: fällt zunächst weisses Magnesiumkarbonat aus, das aber sofort einen Teil der Kohlensäure unter Hydrolyse abgiebt und in basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung übergeht: »Weisse Magnesia.« Die Fällung ist in der Kälte unvollständig und wird erst beim Erhitzen vollständig, weil zunächst ein Teil des Magnesiums als Hydrokarbonat $Mg\,(CO_3H)_2$ gelöst bleibt.

In Gegenwart von Ammoniumsalzen entsteht kein Niederschlag; auch löst sich der schon entstandene Niederschlag auf Zusatz von Ammoniumchloridlösung wieder auf. Der Grund hierfür ist dem bei der Ammoniumhydroxydfällung besprochenen völlig analog; er beruht auf der geringeren Dissociation, also grösseren Bildungsfähigkeit des Ammoniumkarbonats dem Magnesiumkarbonat gegenüber — vorausgesetzt, dass Ammoniumsalze starker Säuren zugegen sind. Das neutrale Magnesium-

Digitized by Google

karbonat $MgCO_3$ lässt sich durch Fällung nicht darstellen; in der Natur findet es sich als »Magnesit«.

Natriumphosphat: Zu einer Probe Magnesiumsalzlösung gebe man etwas Ammoniumchlorid, um ein Ausfallen von Magnesiumhydroxyd zu verhindern, und mache mit Ammoniak alkalisch, oder man säuere die Magnesiumsalzlösung mit Salzsäure an und setze Ammoniak im Überschuss hinzu; alsdann füge man etwas Natriumphosphatlösung hinzu: es fällt Ammoniummagnesium phosphat aus.

$$MgCl_2 + NH_4OH + Na_2HPO_4 = H_2O + 2\,NaCl + Mg(NH_4)PO_4.$$

Aus verdünnten Lösungen fällt der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Man befördert sein Entstehen dadurch, dass man die Flüssigkeit umrührt und mit dem Glasstabe dabei an den Wänden des Glases kratzt; auch ist ein kleiner Ammoniaküberschuss nötig. Ammoniummagnesiumphosphat ist das schwerstlösliche Salz des Magnesiums, ferner ein Salz, dessen Ausfällung nicht durch Ammoniakgegenwart gestört, vielmehr befördert wird; deshalb wird es zur quantitativen Abscheidung des Magnesiums benutzt.

Zink.

Ein Stückchen Zink werde auf Kohleunterlage mit der Stichflamme des Lötrohres unter kräftigem Blasen stark erhitzt. Es schmilzt und verbrennt mit bläulichweisser, fahler Flamme; dabei steigt ein weisser Rauch auf, der sich zum Teil auf der Kohle in der Nähe des Metalls als weisser Beschlag niedersetzt; der Beschlag zeigt, solange er heiss ist, eine gelbe Farbe.

Ein Stückchen reines Stangenzink werde mit einigen Kubikcentimetern reiner verdünnter Schwefelsäure übergossen und einige Tropfen koncentrierter Schwefelsäure zugesetzt. Es tritt unter diesen Umständen nur eine minimale Wasserstoffentwicklung auf, selbst wenn man die Mischung erwärmt. Die Reaction wird aber lebhaft, sobald man das Zinkstück mit einem Platindrahte berührt; man beobachte hierbei, dass die Wasserstoffentwicklung nicht vom Zink, sondern vom Platindrahte ausgeht. Sobald sich Zink und Platin nicht mehr berühren, hört die Gasentwicklung auf.

Der Grund dieser Erscheinung (W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 540. 1892) ist der folgende: Beim Zusammentreffen von Zink und Schwefelsäure gehen einige Atome Zink als Jonen positiv electrisch geladen in Lösung; dadurch ladet sich die Lösung positiv und der Zinkstab negativ. Bald tritt ein Punkt ein, bei dem der Spannungsunterschied zwischen Zinkstab und Lösung so gross ist, dass er der Lösungstension des Zinks das Gleichgewicht hält; es geht dann kein Zink mehr in Lösung; ein electrischer Ausgleich findet nicht statt, da die Grenzfläche überall gleich ist. Taucht aber ein mit dem Zink in

Digitized by Google

Berührung befindlicher Platindraht in die Säure, so bildet er eine Stelle, an der die positiv geladenen Wasserstoffionen der Lösung ihre Ladung mit der vom Zink in das Platin geleiteten negativen Electricität ausgleichen können, worauf sie — am Platin also — als gasförmiger Wasserstoff entweichen. Dadurch wird der Spannungsunterschied zwischen Zink und Lösung, der das Hindernis einer weiteren Auflösung bildete, entfernt und eine weitere Auflösung des Zinks ermöglicht.

Die gleichen Erscheinungen beobachtet man beim Auflösen von reinem Kadmium in reiner, verdünnter Schwefelsäure.

Verwendet man unreine Materialien, so enthält das Metall fremde Metallpartikelchen — oder es schlagen sich aus der unreinen Säure solche auf ihm nieder — die die Stelle des Platindrahtes ausfüllen.

Solche Stellen, an denen sich die Electricität ausgleichen kann, schafft man künstlich durch Zusatz eines Tropfens Platinchlorid- oder Silbernitratlösung zu dem Metall-Säuregemisch: Platin- oder Silberteilchen schlagen sich sofort auf dem Zink nieder und ermöglichen eine lebhafte Auflösung des Zinks.

Man führe mit etwas Zinksalzlösung die folgenden Fällungsreactionen aus.

Natronlauge: weisses, flockig-gelatinöses Zinkhydroxyd, vorausgesetzt, dass nicht zu viel Natronlauge zugesetzt ist.

$$ZnCl_2 + 2\ NaOH = Zn(OH)_2 + 2\ NaCl.$$

Ein Überschuss an Natronlauge löst das Zinkhydroxyd zu Natriumzinkat.

$$Zn(OH)_2 + 2\ NaOH = 2\ H_2O + Zn(ONa)_2.$$

Wird in Natronlauge soviel Zinkhydroxyd eingetragen, als sich löst, filtriert, die Natriumzinkatlösung mit Wasser verdünnt und zum Kochen erhitzt, so fällt Zinkhydroxyd daraus zum Teil wieder aus.

Ähnliche Verbindungen bilden die Hydroxyde von Aluminium, Chrom, Blei, Zinn.

Ein wenig des erhaltenen Zinkhydroxyds werde am Platindrahte geglüht, der weisse Glührückstand werde mit einem Tropfen Kobaltonitratlösung befeuchtet und nochmals geglüht. Er ist jetzt grün gefärbt (»Rinmanns Grün«).

Ammoniak: durch wenig Ammoniak wird Zinkhydroxyd gefällt, das sich im Überschusse von Ammoniumhydroxyd zu Ammoniumzinkat leicht löst. Ammoniumzinkat ist weniger beständig als Natriumzinkat; durch längeres Kochen seiner verdünnten Lösung wird es unter Zinkhydroxydabscheidung zerlegt. Ausgefälltes und ausgewaschenes, reines Zinkhydroxyd löst sich leicht in Ammoniumhydroxyd.

Die Gegenwart von Ammoniumsalzen starker Säuren in der Zinksalzlösung verhindert die Abscheidung von Zinkhydroxyd auf Zusatz von Ammoniak (vgl. Seite 37).

Digitized by Google

Natriumkarbonat: fällt unter einer je nach den äusseren Bedingungen bald stärkeren, bald schwächeren Kohlensäureentwicklung ein basisches Zinkkarbonat von wechselnder Zusammensetzung aus.

Schwefelwasserstoff: wenn in eine schwach mit Salzsäure angesäuerte Zinksalzlösung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet wird (Stinkraum!), so fällt nichts aus. Man gebe zu der Lösung jetzt reichlich Natriumacetatlösung hinzu und leite nochmals Schwefelwasserstoffgas durch: jetzt fällt weisses Zinksulfid.

$$ZnCl_2 + 2\ Na(C_2H_3O_2) + H_2S = ZnS + 2\ NaCl + 2\ H(C_2H_3O_2).$$

Der Grund der Reaction liegt darin, dass die Reactionsfähigkeit der Schwefelwasserstoffsäure durch Gegenwart starker Säuren wie Salzsäure — nicht aber durch die Gegenwart schwacher Säuren wie Essigsäure abgeschwächt wird. Der Vorgang ist analog der Abschwächung, die die Wirksamkeit des Ammoniumhydroxyds durch Ammoniumsalze erfährt. Hiernach ist es verständlich, dass Schwefelwasserstoff aus völlig neutralen, verdünnten Lösungen von Zinksalzen starker Säuren ebenfalls einen — wenn auch kleinen — Teil des Zinks auszufällen vermag.

Ammoniumsulfid: fällt weisses Zinksulfid; ein Zusatz von Ammoniumchlorid befördert die Fällung.

$$ZnCl_2 + (NH_4)_2S = ZnS + 2\ NH_4Cl.$$

Kadmium.

Man erhitze ein Stückchen Kadmium auf Kohle mit der Lötrohrflamme; es schmilzt und verbrennt zu gelbbraunem Kadmiumoxyd, das sich zum Teil auf der Kohle als Beschlag niederschlägt, zum Teil als Rauch entweicht.

Ein Stück Kadmium von Erbsengrösse werde in etwas verdünnter Schwefelsäure, der einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt sind, unter Berührung mit Platin gelöst. Mit der Lösung werden folgende Reactionen angestellt.

Natronlauge: fällt weisses Kadmiumhydroxyd, welches im Überschusse von Natronlauge unlöslich ist.

$$CdSO_4 + 2\ NaOH = Cd(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

Ammoniak: fällt Kadmiumhydroxyd, das auf weiteren Zusatz von Ammoniumhydroxyd sich zu einem komplexen Kadmiumammoniaksalz löst (vgl. Seite 61). Ausgewaschenes, reines Kadmiumhydroxyd löst sich nicht in Ammoniak, wohl aber in Ammoniumsalzen, auch in solchen schwacher Säuren.

Natriumkarbonat: weisses, im Überschusse des Fällungsmittels unlösliches Kadmiumkarbonat.

$$CdSO_4 + Na_2CO_3 = CdCO_3 + Na_2SO_4.$$

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfid: fällt gelbes Kadmiumsulfid.

$$CdSO_4 + H_2S = CdS + H_2SO_4.$$

Kadmiumsulfid ist in der Kälte in verdünnten Säuren unlöslich, wird aber von koncentrierter Salzsäure oder von kochender 20%iger Schwefelsäure zerlegt und gelöst. Man stelle diesen Versuch an.

Kadmium fällt — im Gegensatze zu allen besprochenen Metallen — aus schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff als Sulfid aus, kann also von allen besprochenen Metallen dadurch getrennt werden. Anderseits ist das Kadmiumsulfid von allen mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung ausfallenden Metallsulfiden (HgS, Ag_2S, CuS, PbS, Bi_2S_3, As_2S_3, Sb_2S_3, SnS) das unbeständigste, da es durch verdünnte Schwefelsäure in der Wärme gelöst werden kann, was bei den anderen nicht möglich ist.

Kaliumcyanid: Ein wenig frisch bereitete Kaliumcyanidlösung fällt weisses Kadmiumcyanid.

$$CdSO_4 + 2\ KCN = Cd(CN)_2 + K_2SO_4.$$

Auf weiteren Zusatz von Kaliumcyanidlösung löst sich das Kadmiumcyanid zum Kaliumsalz der komplexen Kadmiumcyanwasserstoffsäure $H_2[Cd(CN)_4]$. Man stelle diese Versuche mit nicht zu verdünnten Lösungen an.

$$Cd(CN)_2 + 2\ KCN = K_2[Cd(CN)_4].$$

Aus dieser Lösung fällt Natronlauge kein Kadmiumhydroxyd: ein Zeichen dafür, dass ein komplexes Salz vorliegt (vgl. Seite 61). Wird jedoch Ammoniumsulfid zugesetzt, so fällt Kadmiumsulfid CdS aus. Durch Zusatz von Salzsäure zur Kaliumkadmiumcyanidlösung scheidet sich freie Kadmiumcyanwasserstoffsäure aus, die aber sofort zu Cyanwasserstoff und Kadmiumcyanid zerfällt, welches letztere sich in weissen Flocken absetzt.

$$K_2[Cd(CN)_4] + 2\ HCl = \{H_2[Cd(CN)_4]\} + 2\ KCl.$$
$$\{H_2[Cd(CN)_4]\} = 2\ HCN + Cd(CN)_2.$$

4. Eisengruppe.

Die Metalle der Eisengruppe (Eisen Fe; Aluminium Al; Nickel Ni; Kobalt Co) sind zwei- und dreiwertig — mit Ausnahme des Aluminiums, das nur in dreiwertiger Form vorkommt. Das Eisen steht dem Aluminium insofern nahe, als die zweiwertige Form leicht in die dreiwertige übergeführt werden kann; beim Kobalt und Nickel ist die zweiwertige Form weitaus die beständigere.

Zur Illustration für die Zusammensetzung der Salze der Eisenreihe seien die Formeln der wichtigsten Eisensalze angegeben.

Digitized by Google

Oxydulreihe	Oxydreihe
Eisenoxydul, Ferrooxyd } FeO	Eisenoxyd, Ferrioxyd } Fe_2O_3
Ferrohydroxyd $Fe(OH)_2$	Ferrihydroxyd $Fe(OH)_3$
Ferrochlorid $FeCl_2$	Ferrichlorid $FeCl_3$
Ferrokarbonat $FeCO_3$	
Ferrosulfat $FeSO_4$	Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$
Ferrosulfid FeS	

Die Oxyde, Hydroxyde, Karbonate sind in Wasser unlöslich; die Chloride, Nitrate, Sulfate sind wasserlöslich.

Aluminiumsulfid ist das unbeständigste Sulfid der Eisengruppe; schon mit Wasser zerlegt es sich zu Aluminiumhydroxyd und Schwefelwasserstoff; es ist also auf nassem Wege nicht darstellbar. Ferrosulfid ist in verdünnten Säuren löslich, wird also aus saurer (auch essigsaurer) Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Nickel und Kobalt zeigen die merkwürdige Eigenschaft, dass sie aus saurer Lösung sich durch Schwefelwasserstoff nicht als Sulfide ausfällen lassen. Man erhält die Sulfide durch Ausfällen der neutralen Metallsalzlösung mit Ammoniumsulfid; die einmal ausgefällten Sulfide lassen sich aber jetzt nicht mehr in verdünnten Säuren auflösen. Der Grund für diese auffallende Erscheinung ist darin zu suchen, dass die zunächst ausgefällten Sulfide, die jedenfalls säurelöslich sind, bald in eine andere, beständigere Modification übergehen, in der sie nicht mehr säurelöslich sind.

Die Hydroxyde dieser Gruppe sind schwache Basen; sie ziehen keine Kohlensäure aus der Luft an. Die mit starken Säuren gebildeten Salze röten blaues Lackmuspapier.

Aluminium.

Silberweisses, luftbeständiges Metall, oberflächlich durch eine äusserst dünne Schicht weisslich. Gewöhnlich ist es durch $^1/_2$ bis 1 Procent Silicium und Spuren anderer Metalle verunreinigt.

Ein kleines Stückchen Aluminium werde mit der Lötrohrflamme auf Kohleunterlage geschmolzen. Es schmilzt bei etwa 700°. Das geschmolzene Metall umkleidet sich mit einer dicken, grauen Oxydschicht, die es vor weiterer Oxydation schützt.

Ein Stück Aluminium werde im Reagenzglase mit verdünnter Salzsäure, der ein wenig koncentrierte Salzsäure zugesetzt ist, gelöst. Es löst sich unter Wasserstoffentwicklung. Durch Eindampfen dieser Lösung würde sich wasserfreies Aluminiumchlorid nicht darstellen lassen, da das Chlorid dabei unter Hydrolyse in basisches Aluminiumchlorid übergeht — derselbe Process, den wir beim Kalciumchlorid kennen gelernt haben, nur dass er beim Aluminiumchlorid viel weiter geht. Wasserfreies Aluminiumchlorid wird durch Überleiten von trocknem Chlor oder trocknem Salzsäuregas über erhitztes Aluminium dargestellt.

Die durch Filtration gereinigte Aluminiumchloridlösung werde zu folgenden Reactionen benutzt.

Natronlauge: Man gebe zu etwas Aluminiumchloridlösung einige Tropfen Natronlauge; es fällt Aluminiumhydroxyd als gelatinös

Digitized by Google

flockige Masse aus. Die Gegenwart hydroxylhaltiger organischer Substanzen, wie Weinsäure, Zucker, verhindert das Zustandekommen dieser Reaction (vgl. den Abschnitt über complexe Salze und Doppelsalze Seite 61).

$$AlCl_3 + 3\,NaOH = Al(OH)_3 + 3\,NaCl.$$

Auf weiteren Zusatz von Natronlauge löst sich das Aluminiumhydroxyd als Natriumaluminat auf:

$Al(OH)_3 + 3\,NaOH = 3\,H_2O + Al(ONa)_3$ Natriumorthoaluminat

oder

$Al(OH)_3 + NaOH = 2\,H_2O + O{:}Al.ONa$ Natriummetaaluminat

Aus der Lösung kann durch Kohlensäure Aluminiumhydroxyd wieder ausgefällt werden. Ebenso fällt ein reichlicher Ammoniumchloridzusatz das Aluminiumhydroxyd wieder aus; zu dieser Fällung ist so viel Ammoniumchlorid zu verwenden, dass dessen Chlor zur Sättigung des vorhandenen Natriums ausreicht. Oder man kann so verfahren, dass man die Aluminatlösung durch Salzsäure ansäuert, und dann das Aluminium mit der zur Ausfällung gerade nötigen Menge Ammoniak ausfällt. Dies zweite Verfahren ist vorzuziehen.

Beim Erhitzen geht Aluminiumhydroxyd in Aluminiumoxyd Al_2O_3 über. Geglühtes Aluminiumoxyd löst sich weder in Säuren, noch in Laugen. Um es aufzuschliessen, schmelzt man es mit Kaliumhydrosulfat $KHSO_4$ zusammen, welches bei höherer Temperatur in Wasser und Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ übergeht; letzteres zerlegt sich bei schwacher Glühhitze in Kaliumsulfat und Schwefelsäureanhydrid. Bei dieser hohen Temperatur wirkt nun das Schwefelsäureanhydrid lösend auf Aluminiumoxyd ein. Ebenso wie Aluminiumoxyd wird geglühtes Eisenoxyd Fe_2O_3 und geglühtes Chromoxyd Cr_2O_3 aufgeschlossen.

Die oben erhaltene Aluminiumhydroxydfällung werde abfiltriert, etwas mit Wasser ausgewaschen und durch Aufstreichen auf eine mehrfache Schicht Filtrierpapier einigermassen getrocknet. Dann werde sie am Platindrahte oder auf einem Stück Kohle geglüht, der weisse Glührückstand werde mit etwas Kobaltsalzlösung befeuchtet und nochmals geglüht. Er ist jetzt blau gefärbt (»Thénards Blau«).

Ammoniak: Zu einer Probe Aluminiumchloridlösung werde etwas Ammoniak gesetzt: es fällt Aluminiumhydroxyd aus, das sich in überschüssigem Ammoniak in geringer Menge löst. Man gebe einige Tropfen Aluminiumchloridlösung in etwa 3 cm^3 verdünnte Ammoniaklösung, schüttle etwa eine Minute tüchtig und filtriere. Das klare Filtrat werde bis zum Verjagen des Ammoniaks — eventuell unter Zugabe von etwas Wasser — gekocht. Es fällt dann noch etwas Aluminiumhydroxyd aus, das als Ammoniumaluminat oder auch in kolloïdaler Form in Lösung gehalten war.

Digitized by Google

Dies Verhalten des Aluminiums zu kennen, ist für die Ausführung quantitativer Bestimmungen nötig.

Natriumkarbonat: Eine Probe Aluminiumchloridlösung werde mit etwas Natriumkarbonatlösung versetzt; es fällt unter Kohlensäureentwicklung Aluminiumhydroxyd aus.

$$2\,AlCl_3 + 3\,Na_2CO_3 + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 3\,CO_2 + 6\,NaCl$$

Baryumkarbonat: Eine Probe Aluminiumchloridlösung werde mit überschüssigem Baryumkarbonatbrei geschüttelt. Dabei fällt alles Aluminium als Hydroxyd aus. Man filtriere; aus dem Filtrate darf mit Ammoniak kein Aluminiumhydroxyd mehr fallen.

Natriumacetat: Man neutralisiere eine Probe Aluminiumchloridlösung annähernd mit Natriumkarbonatlösung; sollte dabei etwas Aluminiumhydroxyd ausfallen, so bringe man es durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure wieder in Lösung. Dazu gebe man etwa das gleiche Volumen Natriumacetatlösung, ferner noch etwas Wasser und erhitze die Mischung zum Kochen. Es fällt das Aluminium als Hydroxyd aus.

$$AlCl_3 + 3\,Na(C_2H_3O_2) = 3\,NaCl + Al(C_2H_3O_2)_3$$
$$Al(C_2H_3O_2)_3 + 3\,H_2O = Al(OH)_3 + 3\,H(C_2H_3O_2)$$

Wenn der Niederschlag heiss abfiltriert wird, bleibt alles Aluminium als Hydroxyd auf dem Filter. Diese Zerlegung des Aluminiumacetats mit kochendem Wasser ist ein Beispiel einer vollständig verlaufenden Hydrolyse. Lässt man die Mischung wieder abkühlen, so löst sich das Aluminiumhydroxyd zum Teil wieder auf; in gleichem Sinne würde ein Zusatz freier Essigsäure (wie er entsteht, wenn man Natriumacetat zu einer stark salzsauren Lösung giebt) wirken: es würde nicht alles Aluminium ausfallen.

Die beiden letzten Fällungen (»Baryumkarbonatmethode« und »Natriumacetatmethode«) werden in der Analyse zur Trennung der dreiwertigen Metalle Aluminium, Eisen, Chrom von den zweiwertigen Metallen Zink und Mangan benutzt; letztere werden nicht gefällt.

Ammoniumsulfid: Eine Probe Aluminiumchloridlösung werde annähernd mit Ammoniak neutralisiert und mit Ammoniumsulfid versetzt; es fällt quantitativ Aluminiumhydroxyd aus.

$$AlCl_3 + 3\,NH_4SH + 3\,H_2O = Al(OH)_3 + 3\,H_2S + 3\,NH_4Cl.$$

Metalloxydalkaliverbindungen.

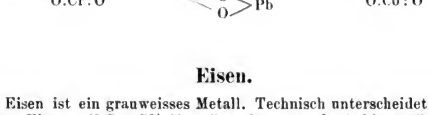
Beim Zink und Aluminium ist die Erscheinung zu Tage getreten, dass sich die Hydroxyde dieser Metalle in Natronlauge, statt deren auch Kalilauge verwandt werden kann, auflösen. Dabei bilden sich Verbindungen, in denen die

Digitized by Google

Wasserstoffatome der basischen Hydroxylgruppen durch Alkalimetall ersetzt sind, — also Verbindungen, in denen das schwach basische Hydroxyd dem stark basischen Alkali gegenüber die Rolle einer Säure spielt. Man bezeichnet diese Verbindungen als »Metalloxydalkaliverbindungen,« z. B. $Zn(ONa)_2$ Zinkoxydnatron; $Al(OK)_3$ Aluminiumoxydkali, eine Bezeichnung, der die Anschauung zu Grunde liegt, die Körper wären Additionsprodukte von Zinkoxyd ZnO + Natriumoxyd Na_2O etc. Besser fasst man diese Körper als salzartige Substitutionsproducte auf und bezeichnet sie durch die Endsilbe »at«, also $Zn(ONa)_2$ Natriumzinkat; $Al(ONa)_3$ Natriumaluminat; $Pb(ONa)_2$ Natriumplumbat; $SnO(ONa)_2$ Natriumstannat. Nur bei der Chromverbindung $Cr(ONa)_3$ hat man den Namen Natriumchromit gewählt, weil der Name Natriumchromat schon für das Chromsäuresalz Na_2CrO_4 vergeben war, und aus dem gleichen Grunde bei der zweiten Zinnverbindung $Sn(ONa)_2$ den Namen Natriumstannit, neben dem auch die ältere Bezeichnung Zinnoxydulnatron jetzt noch im Gebrauch ist.

Ammoniak ist eine zu schwache Base, als dass sie mit allen genannten Metallen entsprechende Verbindungen einginge. Sicher ist nur beim Zink die Existenz eines Ammoniumzinkats, wofür die Löslichkeit des reinen Zinkhydroxyds in reiner Ammoniumhydroxydlösung und die dabei zu beobachtende Steigerung der electrischen Leitfähigkeit spricht.

Den Metalloxydalkaliverbindungen steht vielleicht eine Reihe von Verbindungen nahe, die ihrer Zusammensetzung nach durch Zusammenlagerung zweier Metalloxyde entstanden sind; so der Chromeisenstein $Cr_2O_3 + FeO$, ferner die Mennige $PbO_2 + 2\,PbO$ und das Cobaltoxyduloxyd $Co_2O_3 + CoO$. Diese Verbindungen sind wohl folgendermassen zu formulieren:



Eisen.

Das Eisen ist ein grauweisses Metall. Technisch unterscheidet man kohlenstoffreiches Eisen (2.5 — 5% C): Gusseisen; und kohlenstoffarmes Eisen (0,15—0.5% C): schmiedbares Eisen [Stahl und Schmiedeeisen]. Gusseisen schmilzt bei 1000 — 1100°; schmiedbares Eisen — je nach seinem Kohlenstoffgehalte — höher, und zwar steigt der Schmelzpunkt bei kohlenstoffärmstem Eisen bis gegen 1600°.

An trockener Luft hält sich Eisen beliebig lange; in Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft wird es allmählich zu Ferrioxyd (Fe_2O_3; Rost) oxydiert. Beim Glühen und durch geeignete Behandlung (Brünieren z. B. bei Gewehrläufen) überzieht es sich mit einer dichten, glatten, schwarzen Schicht von Oxyden, die es vor weiterer Oxydation schützt.

Eisen ist das erste uns entgegentretende Metall, das in zwei Wertigkeitsformen auftritt. Das zweiwertige Eisen ist als ein völlig anderer Körper aufzufassen als das dreiwertige Eisen; nur können beide leicht in einander übergeführt werden. Im chemischen Verhalten steht das zweiwertige Eisen und die sich von ihm ableitenden Ferrosalze dem Magnesium und seinen Salzen nahe, das dreiwertige Eisen dagegen dem Aluminium. Die Formeln der wichtigsten Eisensalze sind in der Einleitung dieses Abschnittes gegeben.

Etwas Eisensalz färbt die Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme gelb; beim Abkühlen blasst die Farbe ab oder verschwindet, falls nur wenig Eisensalz genommen war, ganz.

Digitized by Google

Etwa 1 gr Eisenspähne werden in nicht zu viel verdünnter Salzsäure, der etwas koncentrierte Salzsäure zugesetzt ist, gelöst. Es entweicht Wasserstoffgas, das durch unangenehm riechende Kohlenwasserstoffe verunreinigt ist; im Kölbchen bleibt eine grüne Lösung von Ferrochlorid $FeCl_2$, die durch Filtration von ungelösten Partikelchen befreit wird. Die eine Hälfte werde zu den folgenden Reactionen benutzt, die andere werde einstweilen aufgehoben.

$$Fe + 2\,HCl = 2\,H + FeCl_2$$

Natronlauge: fällt grünlichweisses, flockiges Ferrohydroxyd; dieser Niederschlag wird beim Umschütteln dunkelgrün, dann grau und schliesslich von oben her rotbraun: er oxydiert sich an der Luft zu Ferrihydroxyd.

$$FeCl_2 + 2\,NaOH = Fe(OH)_2 + 2\,NaCl$$
$$2\,Fe(OH)_2 + H_2O + O = 2\,Fe(OH)_3$$

Ammoniak: fällt ebenfalls Ferrohydroxyd, falls die Lösung nicht zu viel überschüssige Säure enthält. Die Fällung ist auf keinen Fall vollständig aus dem beim Magnesium angegebenen Grunde. In Gegenwart von Ammoniumsalzen starker Säuren unterbleibt sie gänzlich (vgl. Seite 37).

Natriumsuperoxyd: setzt man zu einer Ferrosalzlösung Ammoniumchlorid und Ammoniak und dann eine frisch bereitete Lösung von Natriumsuperoxyd, so fällt sofort ein dichter, flockiger Niederschlag von rotbraunem Ferrihydroxyd aus.

Natriumkarbonat: fällt weisses Ferrokarbonat.

$$FeCl_2 + Na_2CO_3 = FeCO_3 + 2\,NaCl$$

Schwefelwasserstoff: fällt nichts.

Ammoniumsulfid: fällt schwarzes Ferrosulfid FeS, während die Lösung eine grüne Farbe annimmt. Dies rührt davon her, dass ein Teil des Ferrosulfids zunächst in »colloïdaler Form« in der Lösung gelöst bleibt. Beim Filtrieren erhält man ein klares, grünes Filtrat; lässt man dieses stehen, so fällt nach einiger Zeit noch weiteres Ferrosulfid in schwarzen Flocken aus. Auch beim Auswaschen des abfiltrierten Ferrosulfidniederschlages mit destilliertem Wasser geht Ferrosulfid leicht in colloïdaler Form in Lösung, »es läuft durchs Filter«; lässt man dies Waschwasser zu den ersten Portionen des Filtrats fliessen, so scheidet sich aus der Flüssigkeit bald wieder flockiges Ferrosulfid aus.

$$FeCl_2 + (NH_4)_2S = FeS + 2\,NH_4Cl$$

Natriumphosphat: Zu einer Probe Ferrochloridlösung setze man reichlich Ammoniumchlorid und Ammoniak und füge Natriumphosphatlösung hinzu; es fällt Ferroammoniumphosphat aus.

$$FeCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = Fe(NH_4)PO_4 + H_2O + 2\,NaCl$$

Digitized by Google

Eine Probe Ferrosalzlösung hebe man zu den später anzustellenden Reactionen mit Kaliumcyanid auf.

Die zweite Hälfte Ferrochloridlösung koche man nach Zusatz von etwas koncentrierter Salpetersäure, bis eine Probe auf Zusatz von Ammoniak einen rein rotbraunen Niederschlag giebt. Wenn dieser Punkt erreicht ist, verwende man die Lösung zu den folgenden Reactionen der Ferrisalze.

$$2\,FeCl_2 + 2\,HCl + O = H_2O + 2\,FeCl_3$$

Natronlauge: fällt flockiges, braunrotes Ferrihydroxyd

$$FeCl_3 + 3\,NaOH = Fe(OH)_3 + 3\,NaCl.$$

Natriumkarbonat: es entsteht nach einiger Zeit oder beim Kochen ein Niederschlag von Ferrihydroxyd

$$2\,FeCl_3 + 3\,Na_2CO_3 + 3\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,CO_2 + 6\,NaCl.$$

Baryumkarbonat: fällt aus Ferrilösungen das Eisen als Ferrihydroxyd ebenso, wie beim Aluminium angegeben ist.

In gleicher Weise wie Baryumkarbonat wirken die Oxyde, Hydroxyde und Karbonate der meisten zweiwertigen Metalle. Man benutzt diese Reaction, um aus Zink-, Mangan-, Kalciumsalzlösungen Eisenspuren zu fällen, ohne fremde Reagentien in die Lösung bringen zu müssen. Wenn das Eisen nicht in der Oxydform vorliegt, wie es meist der Fall ist, oxydiert man die Masse durch Einleiten von Chlor, oder durch Brom oder Wasserstoffsuperoxyd, und setzt dann einen Posten des entsprechenden Oxyds, Hydroxyds oder Karbonats hinzu, worauf man öfters umschüttelt. Nach einiger Zeit ist alles gelöste Eisen ausgefallen und kann mit dem Überschusse des Fällungsmittels abfiltriert werden.

Natriumacetat: färbt die mit Natriumkarbonatlösung annähernd neutralisierte Ferrichloridlösung dunkelrot, indem sich Ferriacetat bildet. Beim Kochen der verdünnten Lösung zerfällt dieses unter Hydrolyse in Ferrihydroxyd und Essigsäure. Wird heiss filtriert, so ist die Fällung vollständig. Ist Phosphorsäure zugegen, so fällt sie bei dieser Reaction an Eisen zu Ferriphosphat gebunden mit aus.

$$\underset{\text{Ferriacetat.}}{Fe(C_2H_3O_2)_3} + Na_2HPO_4 = \underset{\text{Ferriphosphat.}}{FePO_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{H(C_2H_3O_2)} + 2\,\underset{\text{Natriumacetat.}}{Na(C_2H_3O_2)}$$

Nicht nur das Ferriacetat, sondern auch die anderen Ferrisalze zeigen eine — wenn auch schwächere — hydrolytische Spaltung, namentlich in verdünnten Lösungen, wobei das entstehende Ferrihydroxyd colloidal gelöst bleibt. Aus stark verdünnter Ferrichloridlösung kann man durch Dialyse die entstandene Salzsäure entfernen und so eine reine Lösung von colloidalem Ferrihydroxyd darstellen.

Schwefelwasserstoff: fällt unter Reduction des Ferrisalzes zu Ferrosalz weissen Schwefel aus.

$$2\,FeCl_3 + H_2S = S + 2\,HCl + 2\,FeCl_2$$

Digitized by Google

Ammoniumsulfid: erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Ferrosulfid und Schwefel

$$2\ FeCl_3 + 3\ (NH_4)_2S = 2\ FeS + S + 6\ NH_4Cl$$

Kaliumrhodanid CNSK: färbt die saure Ferrisalzlösung intensiv dunkelrot, wobei sich Ferrirhodanid bildet

$$FeCl_3 + 3\ CNSK = Fe(CNS)_3 + 3\ KCl$$

Dies ist die empfindlichste Probe auf Ferriverbindungen, und zugleich eine der empfindlichsten Reactionen, die die Chemie überhaupt kennt.

Man gebe einen Tropfen Ferrisalzlösung in ein Becherglas mit Wasser, giesse den Inhalt fast ganz aus, fülle wieder mit Wasser auf und setze Kaliumrhodanidlösung hinzu. Es tritt in dieser enormen Verdünnung noch deutlich Rotfärbung auf.

Ferrosalzlösungen zeigen diese Reaction gewöhnlich auch, weil sie stets Spuren Ferrisalz enthalten. Man löse etwas Eisenvitriol (krystallisiertes Ferrosulfat) in Wasser auf und prüfe einige Tropfen der Lösung mit Kaliumrhodanid. Den Rest säuere man mit Schwefelsäure schwach an und gebe etwas Eisenpulver hinzu, wodurch ein Reductionsprocess in Gang gesetzt wird. Nach einigen Minuten giesse man wieder einige Tropfen ab und versuche mit Kaliumrhodanid; die Lösung wird jetzt farblos bleiben oder sich nur noch ganz schwach färben. Nach noch weiterem Warten wird eine dritte Probe keine Färbung mehr zeigen. Zur Feststellung, ob ein Eisensalz der Ferro- oder Ferrireihe angehört, ist die Kaliumrhodanidprobe nicht empfehlenswert, da sie zu empfindlich ist.

Eisencyanverbindungen.

Eine Probe Ferrosalzlösung werde mit sehr wenig Kaliumcyanidlösung versetzt: es fällt rotbraunes Ferrocyanid $Fe(CN)_2$ flockig aus. Ein Überschuss von Kaliumcyanid löst den Niederschlag zu einer hellgelben Lösung, die zur Reinigung filtriert werde.

$$FeCl_2 + 2\ KCN = Fe(CN)_2 + 2\ KCl.$$
$$Fe(CN)_2 + 4\ KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

Die Lösung enthält jetzt das Kaliumsalz einer neuen Säure, der Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4[Fe(CN)_6]$ (»Kaliumferrocyanid,« »Ferrocyankalium,« »gelbes Blutlaugensalz«).

Zu einer Probe dieser Kaliumferrocyanidlösung gebe man etwas Natronlauge; es entsteht kein Niederschlag; man füge weiter zu derselben Probe etwas Ammoniumsulfid; auch jetzt fällt kein Ferrosulfid aus.

Eine zweite Probe säuere man mit verdünnter Salzsäure an und gebe einen Tropfen reiner (oxydfreier) Ferrosalzlösung,

Digitized by Google

etwa von frisch bereiteter Ferrosulfatlösung, hinzu. Es entsteht ein bläulich weisser Niederschlag vom Ferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure.

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2\,FeSO_4 = Fe_2[Fe(CN)_6] + 2\,K_2SO_4.$$

Beim Stehenlassen, schneller beim Durchschütteln der Masse mit Luft wird der Niederschlag tiefblau; er oxydiert sich dabei zum Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Eine dritte Probe säuere man ebenfalls an und setze einen Tropfen Ferrichloridlösung hinzu; es fällt tiefblaues Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure aus. Der Niederschag findet unter dem Namen »Berlinerblau« Verwendung als Farbstoff.

$$3\,K_4[Fe(CN)_6] + 4\,FeCl_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KCl$$

Wie diese letzten zwei Reactionen zeigen, kann Ferrocyankalium als Reagenz zur Prüfung der Frage benutzt werden, ob ein gegebenes Eisensalz der Ferri- oder der Ferroreihe angehört.

Etwas Ferrocyankaliumlösung aus der Standflasche des wasser ...toriums werde mit etwa dem doppelten Volumen Bromweggekocht ist...tzt und aufgekocht, bis der Überschuss des Broms Reagenzglase aufste...nd nur farblose Wasserdämpfe aus dem jetzt neben etwas Kaliumgen. Diese bräunliche Lösung enthält wasserstoffsäure $K_3[Fe(CN)_6]$, (»...anid das Kaliumsalz der Ferricyankalium«, »rotes Blutlaugensalz«). ...aliumferricyanid«, »Ferricyan-

$$K_4[Fe(CN)_6] + Br = K_3[Fe(CN)_6] + KBr.$$

Mit dieser Lösung werden dieselben Rea... angestellt. Man erhält mit Natro...ionen wie beim Kaliumferrocyanid keine Fällung. Auch Ferrichlorid giebt k...lauge und Am... sondern nur Dunkelfärbung der Lösung; dagegen erhä...sine Fällung, Ferrosalz einen tiefblauen Niederschlag; wahrscheinlich...t man mit sich das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure (»Turn...h bildet Blau«). ...t rnbulls

$$2\,K_3[Fe(CN)_6] + 3\,FeCl_2 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6\,KCl.$$

Ein erbsengrosses Stück festes Ferrocyankalium werde mit ...at 2 cm³ verdünnter Schwefelsäure im Reagenzglase bis zum Kochen ... bis Mischung erhitzt. Es entweicht Cyanwasserstoff (Blausäure) als ...ei... der das an seinem Geruche leicht zu erkennen ist; man stelle die Geruch...as, probe vorsichtig an, da Cyanwasserstoff ausserordentlich giftig ist. ...hs-

$$2\,K_4[Fe(CN)_6] + 6\,H_2SO_4 \quad [H_2O] = K_2Fe[Fe(CN)_6] + 6\,KHSO_4 + 6\,HC...$$

Ein bohnengrosses Stück Ferrocyankalium werde im Reagenzglas mit 2 cm³ koncentrierter Schwefelsäure erhitzt, bis Aufschäumen be... e

Digitized by Google

ginnt. Die von der Flamme entfernte Masse kocht lebhaft auf, wobei ein farbloses Gas entweicht, das angezündet mit mattblauer Flamme brennt: Kohlenoxyd.

$$K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 6CO + FeSO_4 + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4.$$

Doppelsalze und komplexe Salze.

Aus Gemischen mancher Salzlösungen krystallisieren Mischkrystalle von konstanter Zusammensetzung aus, die durch Zusammenlagerung einer bestimmten Zahl Molekeln des einen Salzes mit einer bestimmten Zahl Molekeln des anderen Salzes entstanden sind; meist vereinigen sich zwei Molekeln, von jedem Salze eine; oft tritt ausserdem Krystallwasser hinzu. Als Beispiele seien angeführt: Kalialaun $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24\ H_2O$; Ferroammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6\ H_2O$; Karnallit $KCl + MgCl_2 + 6\ H_2O$. Solche Mischsalze, die übrigens im festen Zustande ganz den Eindruck einer einheitlichen Substanz machen, werden »Doppelsalze« genannt.

Beim Auflösen der Doppelsalze in Wasser tritt aber Spaltung ein; die getrennten, einfachen Salze erleiden ihrerseits je nach ihrem Charakter wieder eine mehr oder weniger weit gehende electrolytische Dissociation. Infolgedessen zeigen die Lösungen der Doppelsalze alle Reactionen, die für die Lösungen der getrennten Salze charakteristisch sind.

Man teile etwas Kalialaunlösung ($K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24\ H_2O$) in drei Teile. Die eine Probe versetze man mit etwas Ammoniak, die zweite mit Salzsäure und Baryumchloridlösung, die dritte mit Salzsäure und etwas Platinchloridlösung; es fällt Aluminiumhydroxyd, Baryumsulfat, Kaliumplatinchlorid aus.

Von den Doppelsalzen ist eine zweite Reihe von Mischproducten wohl zu unterscheiden, die man unter dem Namen »komplexe Verbindungen« zusammenfasst. Die komplexen Verbindungen entstehen ebenso wie die Doppelsalze beim Mischen der Komponenten, sie spalten sich aber beim Auflösen nicht wieder in diese; vielmehr bilden sie ein neues Ganze, das seinerseits neue Ionen bildet. Infolgedessen geben komplexe Verbindungen vielfach nicht die Reactionen, die die ursprünglichen Verbindungen gegeben haben; sie verhalten sich analytisch als etwas Neues. Es ist klar, dass ihre Kenntnis für den unorganischen Chemiker, speciell für den Analytiker ausserordentlich wichtig ist.

Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid sind komplexe Salze. Sie gehören nicht in die Klasse der Doppelsalze, weil sie nicht mehr Eisen- und auch nicht mehr Cyanwasserstoffreactionen zeigen (auf Natronlaugezusatz fällt kein Ferrohydroxyd oder Ferrihydroxyd, mit Ammoniumsulfid kein Ferrosulfid, auch ist die Lösung nicht giftig, wie dies die wahren Cyanidlösungen sind); vielmehr zeigen beide Verbindungen ganz neue, eigentümliche Reactionen, wie die Berlinerblaubildung. Der Grund für diese Reactionsverhältnisse ist, wie namentlich die electrischen Untersuchungen gezeigt haben, der, dass in den Lösungen dieser Salze überhaupt keine Eisenionen mehr enthalten sind. Vielmehr ist das Kaliumferrocyanid in wässeriger Lösung in 4 Kaliumionen und das Jon der Ferrocyanwasserstoffsäure $[Fe(CN)_6]$ zerfallen; daneben sind, namentlich in koncentrierten Lösungen die Producte einer weniger weit gehenden

Digitized by Google

Jonisation enthalten: $K[Fe(CN)_6]^{----}$, $K_2[Fe(CN)_6]^{---}$, $K_3[Fe(CN)_6]^{--}$. Das Kaliumferricyanid ist in wässeriger Lösung electrolytisch in drei Kaliumionen und das Jon der Ferricyanwasserstoffsäure $[Fe(CN)_6]$ gespalten, neben denen auch Producte einer weniger weit gehenden Ionisation vorkommen: $K[Fe(CN)_6]$, $K_2[Fe(CN)_6]^-$. Die in ihrer chemischen Zusammensetzung gleichen Jonen der Ferrocyanwasserstoffsäure $[Fe(CN)_6]$ und der Ferricyanwasserstoffsäure $[Fe(CN)_6]^{---}$ unterscheiden sich von einander also nur durch die Grösse ihrer electrischen Ladung. Durch Zusatz von Säure zu Kaliumferrocyanidlösung kann man die komplexe Ferrocyanwasserstoffsäure gewinnen, durch Zusatz von Säure zu einer Kaliumferricyanidlösung kann die — unbeständige — Ferricyanwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt werden. Die Jonen $[Fe(CN)_6]$ sind ihrerseits ausserordentlich fest und innig in sich gebunden; sie erleiden auch nicht spurenweise eine electrolytische Dissociation, bei der Eisen- oder Cyanionen frei würden, woraus sich das Ausbleiben sämtlicher Eisen- und Cyanreactionen erklärt.

Eine ähnliche komplexe Verbindung entsteht beim Versetzen einer Silbernitratlösung mit Kaliumcyanid. Es bildet sich die Lösung des komplexen Salzes $K[Ag(CN)_2]$, das sich als Kaliumsalz der Silbercyanwasserstoffsäure $H[Ag(CN)_2]$ erwiesen hat. Die Lösung des Kaliumsilbercyanids giebt noch Kaliumreactionen; aber auf Zusatz von Kaliumchlorid fällt kein Silberchlorid aus; ebensowenig fällt Silberhydroxyd auf Zusatz von Natronlauge. Durch diese Reactionen ist der Silbercyanwasserstoffrest als komplex erwiesen. In einem Punkte weicht aber das Kaliumsilbercyanid von den Kaliumeisencyaniden ab, nämlich in der Beständigkeit und im inneren Zusammenhalte des komplexen Säureions $[Ag(CN)_2]$; wohl ist sein Zusammenhalt so innig, dass er weder durch Chloride noch durch Natronlauge gestört wird; aber durch energischer einwirkende Reagentien, das heisst durch Reagentien, die zu noch stabileren, weniger dissociierten Verbindungen führen, wird ein Eingriff in das komplexe Säureion ermöglicht. So fällt Ammoniumsulfid aus einer Kaliumsilbercyanidlösung das Silber als Silbersulfid Ag_2S aus. Nach dem früher erörterten Satze, dass sich immer die am wenigsten dissociierten Verbindungen bilden, ist also Silbersulfid weniger dissociiert als die Silbercyanwasserstoffsäure unter Bildung von Silberionen und diese weniger als Silberchlorid.

Die freie Silbercyanwasserstoffsäure ist nicht beständig: versucht man sie durch Zusatz einer Säure zu Kaliumsilbercyanidlösung darzustellen, so zerfällt sie in Silbercyanid und Cyanwasserstoff.

Komplexe Jonen von der Beständigkeit der Eisencyanwasserstoffsäureionen sind selten. Meist ist die Beständigkeit der der Silbercyanwasserstoffionen entsprechend, das heisst die komplexen Verbindungen lassen meist nur einige Reactionen ihrer Einzelbestandteile und nicht alle Reactionen aus.

Zu den komplexen Salzen gehört ferner das Kaliumplatinchlorid, das sich als Kaliumsalz der komplexen Platinchlorwasserstoffsäure erwiesen hat.

Eine besondere Gruppe von komplexen Salzen bilden die aus verschiedenen einfachen Salzen durch Aufnahme von Ammoniak NH_3 entstandenen Verbindungen. Hierbei lagert sich Ammoniak an das Metall des einfachen Salzes an und bildet mit ihm ein wie ein reines Metall wirkendes Metallammoniakion.

So löst sich Silberchlorid in Ammoniumhydroxyd auf; der Vorgang ist der, dass sich aus Silber Ag und Ammoniak NH_3 ein neues einwertiges Radical $[AgNH_3]$ bildet, dessen Chlorid wasserlöslich ist. Eine entsprechende Verbindung haben wir beim Kadmium kennen gelernt (vgl. Seite 51). Zuweilen macht sich die Bildung solcher komplexen Metallammoniakionen durch Farbänderungen bemerkbar, zum Beispiel bei Kuprisalzen, deren hellblaue Farbe auf Zusatz von Ammoniak tief dunkelblau wird: die hellblauen Kupriionen werden durch die dunkelblauen Kupferammoniakionen $[Cu(NH_3)_4]$ ersetzt.

Namentlich eingehend sind die komplexen Salze, die sich vom Kobalt ableiten, untersucht worden; sie stellen eine ausserordentlich grosse Reihe von Verbindungen dar.

Digitized by Google

Für die analytische Chemie sind ferner eine Anzahl komplexer Verbindungen einiger Metalle mit organischen, hydroxylhaltigen Verbindungen, wie Weinsäure, Zucker, Glycerin von Bedeutung, z. B. $[C_3H_5O_3Cu]Na$ Natriumkupferglycerat; $[C_4H_2O_6Cu]Na_2$ Natriumsalz der Kupriweinsäure.

In diesen Verbindungen sind Wasserstoffatome der alkoholischen Hydroxylgruppen durch Metall so ersetzt, dass in der Lösung das Metall nicht mehr oder nur in geringer Menge als Jon vorkommt, also nicht durch die üblichen Reactionen nachgewiesen werden kann. Namentlich gelingt es nicht, das Metall durch Natronlauge auszufällen

COOH	COONa	COONa
CH.OH	CH.OH	CH.O—Cu
CH.OH	CH.OH	CH.O—Cu
COOH	COONa	COONa
Weinsäure	Weinsaures Natrium	Kupriweinsaures Natrium.

Derartige Verbindungen bildet die Weinsäure mit Blei, Kupfer, Kadmium, Antimon, Eisen, Aluminium.

Liegen Substanzen zur Analyse vor, die hydroxylhaltige, organische Körper enthalten, so muss man diese vor Beginn der Analyse erst in geeigneter Weise zerstören. So verfährt man, wenn in Speisen etc. Metallgifte nachgewiesen werden sollen, also bei der forensischen Analyse.

Eine alkalische Lösung vom Natriumsalze der Kupriweinsäure findet unter dem Namen »Fehlingsche Lösung« in der Chemie vielfach Verwendung. Da sie unter Sauerstoffabgabe leicht in Kuprooxyd und weinsaures Natrium zerfällt, wird sie zu Oxydationszwecken benutzt.

Der grösseren Deutlichkeit halber sei im folgenden der komplexe Anteil der Salze stets in eine eckige Klammer geschlossen, also $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; im allgemeinen ist diese Bezeichnungsweise aber nicht üblich.

Kobalt.

Grausilberweisses, schwer schmelzbares (etwa 1500°) Metall. das sich in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure langsam, schnell in Salpetersäure löst. Dabei entstehen Salze des zweiwertigen Kobalts: Kobalto- oder Kobaltoxydulsalze. Diese sind in krystallisiertem Zustande, ebenso wie ihre Lösungen rot, wasserfrei sehen sie blau aus. Bei energischer Oxydation gehen sie in Verbindungen des dreiwertigen Kobalts über. Vom Kobalt leiten sich zahlreiche komplexe Verbindungen mit Cyan, salpetriger Säure, Wasser und Ammoniak ab. Im chemischen Verhalten stehen die Kobaltsalze denen des Nickels ausserordentlich nahe.

Eine Probe Kobaltsalz färbt die Phosphorsalzperle tiefblau. In den Glasfabriken wird geschmolzenes Fensterglas durch Kobaltsalze tiefblau gefärbt.

Natronlauge: Eine Probe Kobaltosalzlösung werde mit etwas Natronlauge versetzt; es fällt blaues, basisches Salz aus, das beim Erwärmen der Mischung mit einer zweiten Molekel Natriumhydroxyd in schön rosenrotes Kobaltohydroxyd übergeht.

$$Co(NO_3)_2 + NaOH = Co(OH)NO_3 + NaNO_3$$
$$Co(OH)NO_3 + NaOH = Co(OH)_2 + NaNO_3$$

Nach einigem Stehen wird der Kobaltohydroxydniederschlag misfarben, indem er unter Oxydation in Kobaltihydroxyd $Co(OH)_3$

Digitized by Google

übergeht. Schneller erfolgt diese Oxydation auf Zusatz von Bromwasser.

Ammoniak: Wenig Ammoniak zu einer neutralen Kobaltosalzlösung gesetzt, fällt ebenfalls blaues, basisches Salz; schon ein geringer Überschuss löst den Niederschlag zu einer gelblichbraunen Lösung unter Bildung eines komplexen Salzes auf. Sind Ammoniumsalze zugegen, oder bilden sich solche bei Verwendung einer angesäuerten Kobaltosalzlösung, so entsteht kein Niederschlag. (vgl. Seite 37.)

Schwefelwasserstoff: fällt aus schwach angesäuerter Lösung nichts aus; aus neutraler, verdünnter Kobaltosalzlösung fällt nach einiger Zeit etwas Kobaltosulfid (vgl. Seite 51).

Ammoniumsulfid: fällt Kobaltosulfid.

$$Co(NO_3)_2 + (NH_4)_2S = CoS + 2\ NH_4NO_3$$

Der Niederschlag werde abfiltriert, mit Wasser etwas ausgewaschen und möglichst vollständig in eine Abdampfschale gebracht. Er löst sich beim Erwärmen mit etwa 5%iger Salzsäure nicht auf; in koncentrierter, warmer Salzsäure und in einem Gemische von koncentrierter Salpeter- und Salzsäure ist er löslich.

Baryumkarbonat: Zu einer Probe Kobaltosalzlösung gebe man etwas aufgeschlemmtes Baryumkarbonat. Die Lösung bleibt rosa gefärbt; Kobalt fällt nicht aus. Man versetze die umgeschüttelte Masse reichlich mit Bromwasser und teile sie in zwei Hälften; die eine giebt beim Erwärmen sofort einen schwarzen Niederschlag von Kobaltihydroxyd, die andere — und darin besteht ein Unterschied gegen Nickelsalze — giebt beim Stehen bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit (bis 1/4 Stunde) denselben Niederschlag. Im Filtrate ist dann kein Kobalt mehr nachzuweisen.

$$Co(NO_3)_2 + BaCO_3 + Br + 2\,H_2O = Co(OH)_3 + CO_2 + Ba(NO_3)_2 + HBr$$

Wird eine Nickelsalzlösung ebenso behandelt, so entsteht bei Zimmertemperatur kein nickelhaltiger Niederschlag.

Kaliumnitrit: Eine kleine Probe Kobaltosalzlösung werde mit dem vierfachen Volumen Kaliumnitritlösung versetzt und mit Essigsäure angesäuert; sollte die Lösung freie Mineralsäure enthalten, so stumpfe man diese mit Natriumacetatlösung ab, wodurch ein besonderer Essigsäurezusatz überflüssig wird. Beim Stehenlassen, schneller bei kurzem, schwachen Erwärmen fällt gelbes Hexanitritokobaltisaures Kalium aus $K_3[Co(NO_2)_6]$ — das Kaliumsalz der komplexen Hexanitritokobaltiwasserstoffsäure $H_3[Co(NO_2)_6]$. Nickel giebt eine entsprechende Verbindung nicht. Die Fällung ist quantitativ, wenn man die Mischung einige Zeit stehen lässt.

Digitized by Google

Das Natriumsalz der Hexanitritokobaltisäure ist in Wasser leicht löslich. Man kann seine Lösung (ein Gemisch von Kobaltosalzlösung, Natriumnitrit und Essigsäure) als Reagenz auf Kaliumsalze verwenden.

Kaliumcyanid: Man versetze eine Probe Kobaltosalzlösung mit sehr wenig frisch bereiteter Kaliumcyanidlösung; es fällt schmutzig rotbraunes Kobaltocyanid aus. Ein Überschuss von Kaliumcyanid löst den Niederschlag zu einer hellbraunen Lösung des sehr unbeständigen, komplexen Kaliumkobaltocyanid.

$$Co(NO_3)_2 + 2\ KCN = Co(CN)_2 + 2\ KNO_3$$
$$Co(CN)_2 + 4\ KCN = K_4[Co(CN)_6].$$

Ein kleiner Teil der Lösung werde sofort angesäuert: es fällt wieder Kobaltocyanid aus. Den Rest schüttele man im Reagenzglase tüchtig mit Luft durch, oder koche ihn besser einige Minuten lang, wobei er sich zu Kaliumkobalticyanidlösung oxydiert.

$$2\ K_4[Co(CN)_6] + H_2O + O = 2\ KOH + 2\ K_3[Co(CN)_6].$$

Diese in der Wärme gelbe, beim Abkühlen wieder dunkler werdende Lösung enthält keine Kobaltionen mehr und giebt deshalb weder mit Natronlauge noch mit Ammoniumsulfid einen Niederschlag; auf Zusatz von Salzsäure fällt nichts mehr aus. Auch lässt sich mit viel Natronlauge und einem reichlichen Bromzusatz beim Erhitzen kein Kobalthydroxyd ausscheiden, vorausgesetzt, dass das Kobaltsalz frei von Nickelsalzen war, was übrigens nur bei sorgfältig gereinigten Kobaltsalzpräparaten der Fall ist. Diese Reaction — namentlich mit der Natronlauge-Bromfällung — wird zum Nachweise von Nickel neben Kobalt in der Analyse vielfach verwandt.

Bei dieser Reaction ist ein kleiner Kaliumcyanidüberschuss nötig, da sich Kobaltocyanid beim Versetzen mit einer unzureichenden Menge Kaliumcyanidlösung nur zum Teil als $K_4[Co(CN)_6]$, zum Teil aber auch als $K_2[Co(CN)_4]$ löst; diese letztere Verbindung oxydiert sich nicht zu einer entsprechenden Kobaltiverbindung, so dass mit Natronlauge und Brom Kobalt als Kobalthydroxyd wieder ausgefällt wird, wodurch zu Irrtümern Anlass gegeben werden kann.

Nickel.

Nickel ist als Metall und in der Mehrzahl seiner Reactionen dem Kobalt äusserst ähnlich. Die Salze sind im krystallisierten Zustande und in Lösung grün gefärbt, wasserfrei sind sie gelb. Nickel hat eine noch geringere Neigung, in den dreiwertigen Zustand überzugehen, als Kobalt.

Digitized by Google

Die Phosphorsalzperle der Nickelverbindungen ist in der Hitze bräunlichgelb, erkaltet heller.

Natronlauge: fällt hellgrünes Nickelohydroxyd — also kein basisches Salz, wie beim Kobalt. Auf Zusatz von Bromwasser entsteht braunschwarzes Nickelihydroxyd.

$$Ni(NO_3)_2 + 2\ NaOH = Ni(OH)_2 + 2\ NaNO_3$$
$$Ni(OH)_2 + Br + NaOH = Ni(OH)_3 + NaBr.$$

Ammoniak: in geringer Menge zugesetzt fällt ebenfalls hellgrünes Nickelohydroxyd, das der geringste Überschuss an Ammoniak aber zu einem komplexen Salze löst, dessen Lösung tiefblau mit schwach rötlichem Stich gefärbt ist. Ammoniumsalze starker Säuren verhindern aus dem schon mehrfach besprochenen Grunde die Fällung des Nickelohydroxyds durch Ammoniak.

Schwefelwaserstoff und Ammoniumsulfid geben dieselben Erscheinungen wie beim Kobalt. Nickelsulfid erhält sich aber längere Zeit in colloïdalem Zustande, sodass man beim Filtrieren ein braunes, nickelhaltiges Filtrat gewinnt, aus dem die meist nicht unbeträchtlichen Mengen gelösten Nickels erst beim Aufkochen der mit Essigsäure angesäuerten Lösung oder sicherer beim Stehenlassen der ammoniumsulfidhaltigen Mischung über Nacht in filtrierbarer Form ausfallen.

Baryumkarbonat: Eine Probe Nickelsalzlösung werde mit geschlämmtem Baryumkarbonat und Bromwasser versetzt; es entsteht — auch bei längerem Stehen — bei Zimmertemperatur kein Niederschlag von Nickelihydroxyd. Unterschied gegen Kobalt. Erst beim Aufkochen fällt das Nickel als Nickelihydroxyd aus.

Kaliumcyanid in geringer Menge zugesetzt, fällt weissgrünliches Nickelocyanid.

$$Ni(NO_3)_2 + 2\ KCN = Ni(CN)_2 + 2\ KNO_3.$$

Ein Überschuss an Kaliumcyanid löst zu dem komplexen Kaliumnickelcyanid $K_2[Ni(CN)_4]$, das sich nicht zu einem beständigen Kaliumnickelicyanid oxydieren lässt. Kocht man zum Beispiel eine Probe dieser Lösung auf und säuert sie dann mit Salzsäure an, so fällt Nickelocyanid wieder aus. Eine zweite Probe werde mit Natronlauge und Ammoniumsulfid versetzt: es treten keine Nickelreactionen ein, wie bei der komplexen Zusammensetzung auch nicht zu erwarten ist. Eine dritte Probe werde mit Natronlauge und reichlich mit Bromwasser versetzt, worauf — aus verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit — schwarzbraunes Nickelihydroxyd ausfällt.

$$K_2[Ni(CN)_4] + 3\ KOH + Br = Ni(OH)_3 + 4\ KCN + KBr.$$

Digitized by Google

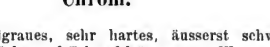
5. Chromgruppe.

Als »Chromgruppe« seien Chrom Cr, Molybdän Mo, Wolfram W, Uran U und Mangan Mn zusammengefasst. Diese Metalle stehen in mehreren ihrer Verbindungsreihen den Metallen der Eisengruppe nahe, unterscheiden sich von ihnen aber wesentlich durch die Fähigkeit, auch in höheren Wertigkeitsformen — sechswertig und siebenwertig — zu erscheinen: die sich von diesen hochwertigen Atomen ableitenden Verbindungen sind starke Säuren. Bemerkt sei, dass von den Metallen der Eisengruppe in dieser Hinsicht das Eisen nahesteht, das eine der Mangansäure H_2MnO_4 und der Chromsäure H_2CrO_4 analoge Eisensäure H_2FeO_4 bildet, deren Salze beständig sind. Das dem Wolfram in mancher Beziehung verwandte Uran — das Element mit dem höchsten Atomgewichte — steht in vielen Eigenschaften seiner Verbindungen ganz isoliert da.

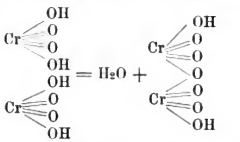
Chrom.

Chrom ist ein stahlgraues, sehr hartes, äusserst schwer schmelzbares Metall, das in verdünnter Salz- und Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, nicht aber in Salpetersäure löslich ist. In den Verbindungen, in denen es zwei- und dreiwertig auftritt, steht es dem Eisen nahe. Seine Oxydulverbindungen sind unbeständiger als die des Eisens; sie oxydieren sich ausserordentlich leicht zu den Oxydverbindungen; mit ihnen sollen hier keine Versuche angestellt werden.

Die Chromsäure, in der das Chrom sechswertig anzunehmen ist, steht in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Verhalten der Schwefelsäure nahe:



Rein ist die Chromsäure weder für sich noch in wässeriger Lösung darstellbar; sie ist nur in ihren Salzen bekannt. Beim Versuche, sie aus diesen durch stärkere Säuren in Freiheit zu setzen, spaltet sie sofort aus zwei Molekeln je eine Molekel Wasser ab und geht in die rote Pyrochromsäure $H_2Cr_2O_7$ über.



Koncentriert man die Lösung der Pyrochromsäure weiter, so spaltet sich der Rest des Wasserstoffs als Wasser ab, und es krystallisiert beim Abkühlen der Lösung das leichtlösliche Chromsäureanhydrid CrO_3 aus. Die Salze der Chromsäure sind gelb, die der Pyrochromsäure rot gefärbt. Pyrochromate bilden sich nur von den einwertigen Metallen.

Die Chemie des Chroms kompliciert sich noch weiter dadurch, dass es die Neigung hat, mit Ammoniak und auch mit Säuren komplexe Verbindungen einzugehen, die characteristische Eigenschaften besitzen.

Chromoxydverbindungen färben die Phosphorsalzperle sowohl in der Oxydations- als in der Reduktionsflamme grün.

Digitized by Google

Man löse etwas fein gepulvertes Chromsulfat oder sein Doppelsalz mit Kaliumsulfat, den Chromalaun, mit kaltem Wasser, wobei sich eine violette, bald mehr ins blaue, bald mehr ins rote schillernde Lösung bildet. Man koche eine Probe dieser Lösung auf; sie färbt sich tief grün. Durch Eindampfen sind aus der grünen Lösung keine Krystalle zu gewinnen. Bei längerem Stehen in verdünnter Lösung geht die grüne Substanz wieder in die violette über. Der Grund dieser merkwürdigen Erscheinung ist nicht ganz klar.

Die violette Lösung werde zu folgenden Reactionen der Chromisalze benutzt.

Natronlauge: Wird Natronlauge in geringer Menge zugesetzt, so fällt graugrünes Chromihydroxyd

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6\ NaOH = 2\ Cr(OH)_3 + 3\ Na_2SO_4.$$

Ein Überschuss von Natronlauge löst das Hydroxyd zu einer prächtig smaragdgrünen Lösung von Natriumchromit $Cr(ONa)_3$. Die eine Hälfte dieser Chromitlösung werde mit etwas Wasser verdünnt und einige Minuten gekocht, wobei das Chromit durch Hydrolyse in Chromihydroxyd, das ausfällt, und Natronlauge gespalten wird. Die andere Hälfte werde reichlich mit Bromwasser versetzt und erwärmt; die Lösung färbt sich dabei gelb, weil das Natriumchromit zu Natriumchromat oxydiert wird.

$$Cr(ONa)_3 + 2\ NaOH + 3\ Br = H_2O + 3\ NaBr + Na_2CrO_4$$

Ammoniak: graugrünes Chromihydroxyd, von dem nur geringe Mengen in der ammoniakalischen Lösung gelöst bleiben und sie rötlich färben. Man filtriere und koche das rosa gefärbte Filtrat einige Minuten, während dessen es sich entfärbt und den Rest Chromihydroxyd fallen lässt.

Natriumkarbonat: fällt unter Kohlensäureentwicklung graugrünes Chromihydroxyd

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3\ Na_2CO_3 + 3\ H_2O = 2\ Cr(OH)_3 + 3\ CO_2 + 3\ Na_2SO_4.$$

Baryumkarbonat: Wird eine Chromisalzlösung reichlich mit Baryumkarbonatbrei versetzt und durchgeschüttelt, so fällt alles Chrom als Chromihydroxyd aus. Das Filtrat reagiert nicht mehr mit Natriumkarbonat etc.

Schwefelwasserstoff: fällt nichts.

Ammoniumsulfid: fällt Chromihydroxyd; ein Chromsulfid ist nur auf trocknem Wege darstellbar.

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3\ (NH_4)_2S + 6\ H_2O = 2\ Cr(OH)_3 + 3\ H_2S + 3\ (NH_4)_2SO_4.$$

Etwas Chromihydroxyd werde auf eine mehrfache Schicht Filtrierpapier gestrichen, die das Wasser aufsaugt und den Niederschlag somit einigermassen trocknet. Der nur noch wenig feuchte Rückstand werde mit etwa der doppelten bis dreifachen Menge eines Gemisches

Digitized by Google

von Kaliumnitrat und Natriumkarbonat auf einem durch Hochbiegen der Ränder zu einer kleinen Wanne geformten Platinbleche geschmolzen. Unter diesen Umständen oxydiert das Kaliumnitrat jede Chromverbindung zu chromsaurem Salze; die gelbe Schmelze werde mit etwas warmem Wasser gelöst, wobei eine gelbe Lösung von Alkalichromat entsteht.

$$2\ Cr(OH)_3 + 4\ NaOH + 3\ O = 5\ H_2O + 2\ Na_2CrO_4.$$

Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird die Lösung rot: es bildet sich Alkalipyrochromat und weiterhin Pyrochromsäure.

$$2\ Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = H_2O + Na_2SO_4 + Na_2Cr_2O_7$$
$$2\ Na_2CrO_4 + 2\ H_2SO_4 = H_2O + 2\ Na_2SO_4 + H_2Cr_2O_7.$$

Ein Zusatz von Natronlauge zur roten Lösung färbt diese wieder gelb unter Rückbildung des neutralen Alkalichromates.

Etwas Kaliumpyrochromatlösung des Laboratoriums werde zu folgenden Reactionen der Chromsäure verwandt:

Baryumchlorid: fällt einen hellgelben Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich ist

$$2\ K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2\ BaCl_2 = 4\ KCl + H_2Cr_2O_7 + 2\ BaCrO_4.$$

Kalciumchlorid und Strontiumchlorid geben keinen entsprechenden Niederschlag.

Bleiacetat: fällt einen sattgelben Niederschlag (»Chromgelb«), der in Salzsäure unlöslich, in Natronlauge löslich ist.

$$K_2Cr_2O_7 + 2\ Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2O = 2\ H(C_2H_3O_2) + 2\ K(C_2H_3O_2) + 2\ PbCrO_4$$
$$PbCrO_4 + 4\ NaOH = 2\ H_2O + Pb(ONa)_2 + Na_2CrO_4.$$

Silbernitrat erzeugt einen dunkel braunroten Niederschlag. Auf Zusatz von Salzsäure wird der Niederschlag weiss, indem er in Silberchlorid übergeht.

$$2\ K_2Cr_2O_7 + 4\ AgNO_3 + H_2O = 4\ KNO_3 + H_2Cr_2O_7 + 2\ Ag_2CrO_4$$
$$2\ Ag_2CrO_4 + 4\ HCl = 4\ AgCl + H_2O + H_2Cr_2O_7.$$

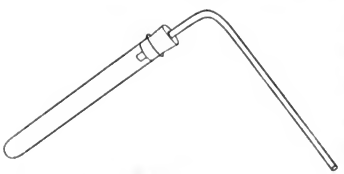
Silberchlorid ist also ein beständigeres, d. h. weniger dissociiertes Salz als Silberchromat. Diese Reaction findet bei der maassanalytischen Bestimmung von Chloriden Verwendung.

Merkuronitrat giebt einen tief orangeroten Niederschlag, der aus einem kompliciert zusammengesetzten, basischen Merkurochromat besteht. Auf Zusatz von Salzsäure löst sich der Niederschlag zu einer dunkelroten Lösung.

Wasserstoffsuperoxyd: Ein Tropfen Kaliumpyrochromatlösung werde mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und wenig Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Es entsteht eine tiefblaue Lösung. Schüttelt man diese sofort mit 1 bis 2 cm^3 Äther, so geht der blaue Farbkörper in den Äther über und färbt

Digitized by Google

diesen schön blau. Die färbende Substanz ist sehr unbeständig und lässt sich nicht isolieren. Wahrscheinlich liegt ein höheres Oxyd des Chroms, vielleicht ein Heptoxyd Cr_2O_7 vor.



Figur 13.

In einem Reagenzglase mit Gasableitungsrohr erwärme man etwa soviel festes Kaliumpyrochromat, als eine Erbse ausmacht, mit ebensoviel Kaliumchlorid und 1—2 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure. Das entstehende, braune Gas leite man in ein vorgelegtes Reagenzrohr zu 2—3 cm^3 stark verdünnter Natronlauge (Fig. 13).

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,KCl + 3\,H_2SO_4 = 3\,H_2O + 3\,K_2SO_4 + 2\,CrO_2Cl_2.$$

Die überdestillierende braune Substanz — eine bei 117° siedende, sehr unangenehm riechende und sehr aggressive Flüssigkeit — ist das Chlorid der Chromsäure (es entsteht aus der Chromsäure durch Ersatz der zwei Hydroxylgruppen durch zwei Chloratome) und wird »Chromsäurechlorid« oder auch »Chromoxychlorid« genannt. Mit Wasser geht sie langsam unter Salzsäureabspaltung in Chromsäure, mit Natronlauge sofort in Chromat über.

$$CrO_2Cl_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + H_2CrO_4$$
$$CrO_2Cl_2 + 4\,NaOH = 2\,H_2O + 2\,NaCl + Na_2CrO_4.$$

In Gestalt des Chromsäurechlorids kann Chrom leicht destilliert werden; unter den gleichen Umständen bildet sich ein entsprechendes Bromid oder Jodid der Chromsäure nicht. Infolgedessen kann das Auftreten einer flüchtigen Chromverbindung, das an der Gelbfärbung der vorgelegten Natronlauge zu erkennen ist, zum Nachweise von Chlor, das sich neben Jod und Brom sonst schwer mit Sicherheit erkennen lässt, dienen (Methode von H. Rose). Überdestillierendes Brom würde mit der Natronlauge eine farblose Lösung geben.

Durch Reduktionsmittel werden Chromate zu Chromihydroxyd und seinen Salzen reduciert.

Man leite Schwefelwasserstoffgas durch eine Kaliumpyrochromatlösung; es fällt graugrünes Chromihydroxyd, gemengt mit Schwefel, aus

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2S = 2\,Cr(OH)_3 + H_2O + K_2S + 3\,S.$$

Man wiederhole den Versuch mit einer, mit Schwefelsäure angesäuerten Kaliumpyrochromatlösung; jetzt fällt nur weisser Schwefel aus, während sich die Lösung unter Bildung von Chromisulfat grün färbt.

$$H_2Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_4 + 3\,H_2S = 7\,H_2O + 3\,S + Cr_2(SO_4)_3.$$

Digitized by Google

Man versetze ein wenig Kaliumpyrochromatlösung reichlich mit Schwefeligsäure-Lösung, wobei sich das Chromat zu Chromisulfat reduciert.

$$K_2Cr_2O_7 + 4\ SO_2 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_3.$$

Man erwärme etwas Kaliumpyrochromatlösung mit ebensoviel Alkohol und etwas Schwefelsäure und achte auf den dabei auftretenden eigentümlichen Geruch von Aldehyd, einem Oxydationsprodukte vom Alkohol.

$$K_2Cr_2O_7 + 4\ H_2SO_4 = 4\ H_2O + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3\ O$$
$$C_2H_6O + O = H_2O + C_2H_4O.$$
Alkohol. Aldehyd.

Nach der vorletzten Gleichung kann man durch Erwärmen von gepulvertem Kaliumpyrochromat mit koncentrierter Schwefelsäure auch Sauerstoffgas darstellen. Man erprobe es durch Anstellen eines Reagenzglasversuches, wobei man den entstandenen Sauerstoff durch die Aufflammprobe eines glimmenden Spahnes nachweise.

Kocht man gepulvertes Kaliumpyrochromat mit Salzsäure, so oxydiert der frei werdende Sauerstoff einen Teil der Salzsäure, wobei die dem Sauerstoff äquivalente Menge Chlor frei wird. Diese Methode der Chlordarstellung wird im chemischen Laboratorium vielfach zur Darstellung von reinem Chlorgase benutzt; auch empfiehlt sie sich, wenn es sich um Darstellung einer genau bestimmten Menge von Chlor handelt, zu deren Gewinnung man die äquivalente Menge Kaliumpyrochromat verwendet. Man beachte bei der Berechnung, dass einer Molekel Kaliumpyrochromat drei Atome Sauerstoff, also sechs Atome Chlor entsprechen.

Molybdän.

Molybdän ist ein silberglänzendes, hartes, sehr schwer schmelzbares Metall. Vom dreiwertigen Molybdän leiten sich die Molybdäni- oder Molybdänoxyd-Verbindungen ab, vom sechswertigen die Molybdänsäure; ausserdem kann das Molybdän in 2-, 4-, 5wertiger Form auftreten.

Man löse ein wenig krystallisiertes Ammoniummolybdat in Wasser. Zu einer Probe dieser Lösung gebe man tropfenweise verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure; es fällt weisse Molybdänsäure H_2MoO_4 aus. Auf weiteren Säurezusatz löst sich die Molybdänsäure wieder auf. Wahrscheinlich bildet die Molybdänsäure mit den lösenden Säuren komplexe, wasserlösliche Säuren.

Zu der so erhaltenen Salpetermolybdänsäurelösung gebe man einen Tropfen Natriumphosphatlösung (ein Überschuss schadet): die Lösung färbt sich gelb und nach einiger Zeit, rascher bei schwachem Erwärmen, fällt ein gelber Niederschlag vom Ammoniumsalz der

Digitized by Google

komplexen Phosphormolybdänsäure aus von der Zusammensetzung $(NH_4)_3PO_4 + 12\ MoO_3 + 6\ H_2O$; doch ist die Zusammensetzung nicht stets die gleiche. Die Formel ist vielleicht zu schreiben:

$$(NH_4O)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}O.MoO_2.O.MoO_2.O.....MoO_2.ONH_4.$$

Der Ammoniumphosphormolybdatniederschlag ist in Ammoniumhydroxydlösung sehr leicht löslich.

Eine zweite Probe Ammoniummolybdatlösung säuere man schwach an und leite Schwefelwasserstoff ein. Vorübergehend tritt Blaufärbung ein und dann fällt schmutzigbraunes Molybdäntrisulfid MoS_3 aus. Auf Zusatz von Ammoniumsulfid und etwas Natronlauge löst sich das Molybdäntrisulfid zur tiefblauen Lösung eines Ammoniumsulfomolybdats auf, etwa $(NH_4)_2MoS_4$. Es ist interessant, dass sich beim Molybdän — anders als beim Chrom — ein Sulfid von der sechswertigen Modification ableitet.

Eine dritte Probe Ammoniummolybdatlösung werde mit Salzsäure versetzt, bis die zuerst ausgefällte Molybdänsäure sich wieder gelöst hat; dann gebe man ein Stückchen Zink hinzu. Sofort färbt sich die Lösung durch Reduktion tiefblau, indem sich ein Molybdänmolybdat bildet; nach einiger Zeit wird die Farbe infolge weiteren Fortschreitens der Reduktion grün und zuletzt — rascher bei kurzem Erwärmen — braun. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak schmutzigbraunes Molybdänihydroxyd $Mo(OH)_3$. Es ist dies eine sehr charakteristische Reaction.

Uran.

Von den Verbindungsreihen des Urans, das in seinem Äusseren mit Eisen Ähnlichkeit besitzt, haben nur die Salze des zweiwertigen ›Uranyls‹ UO_2 ein grösseres Interesse, nämlich das Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$; Uranylsulfat UO_2SO_4 etc. Uranylnitrat wird durch Auflösen von Uran in Salpetersäure gewonnen.

Man versetze etwas Uranylnitratlösung mit Ammoniumsulfid: es fällt schmutzig graubraunes, zersetzliches Uranylsulfid UO_2S aus. Auf Zusatz von Ammoniumkarbonatlösung löst sich der Niederschlag, wobei sich das wasserlösliche Doppelkarbonat $UO_2CO_3 + 2\ (NH_4)_2CO_3$ bildet. Durch diese Reaction kann das Uran vom Eisen etc. getrennt werden. Durch Schwefelwasserstoff wird Uran aus saurer Lösung nicht gefällt. Dies Verhalten ist für die qualitative Analyse wichtig.

Man versetze eine Probe Uranylnitratlösung mit Natriumphosphatlösung; es fällt gelbgrünliches Natriumuranylphosphat $Na(UO_2)PO_4$ aus.

Man versetze eine Probe Uranylnitratlösung mit Ferrocyankaliumlösung; es entsteht ein flockiger, rotbrauner Niederschlag von Uranylferrocyanid $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$. Dies ist eine sehr empfindliche Reaction

Digitized by Google

Eine Phosphorsalzperle wird durch Uranverbindungen gelbgrün gefärbt. Zur technichen Färbung von Glas wird meist ein im Grossen hergestelltes Natriumpyrouranat $Na_2U_2O_7$ benutzt.

Mangan.

Mangan ist ein grauweisses Metall von schwach rötlichem Schimmer; es wird von verdünnten Säuren leicht unter Bildung von Manganosalzen gelöst. Die ziemlich beständigen Manganosalze oder Manganoxydulsalze, die sich vom zweiwertigen Mangan ableiten, stehen den Ferrosalzen und den Magnesiumsalzen nahe. Die Manganisalze oder Manganoxydsalze, in denen das Mangan dreiwertig ist, sind sehr unbeständig. Vom sechswertigen Mangan leitet sich die wenig beständige Mangansäure H_2MnO_4, vom siebenwertigen Mangan die etwas beständigere Übermangansäure (Permangansäure) $HMnO_4$ ab; die Mangansäure ist der Eisensäure H_2FeO_4, die Übermangansäure der Überchlorsäure $HClO_4$ analog.

Das Manganosulfid MnS ist wenig beständig und löst sich schon in der schwachen Essigsäure; auch hierin stehen die Manganoverbindungen den Magnesiumverbindungen nahe.

Mangan bildet ein Dioxyd von der Formel MnO_2, das auch als Mangansuperoxyd bezeichnet wird; aus ihm besteht im wesentlichen der als Mineral vorkommende Braunstein.

Mangan hat also folgende Wertigkeiten: II (Manganoverbindungen), III (Manganiverbindungen), IV (Mangandioxyd), VI (Mangansäure), VII (Übermangansäure).

Man übergiesse in einem Kölbchen etwa 2 gr Braunstein mit konzentrierter Salzsäure, erhitze die zunächst dunkelbraungrüne Mischung bis zur Chlorentwickelung und halte sie warm, bis sich der Braunstein gelöst hat und nur noch farblose Kieselsäure, die ihm gewöhnlich beigemengt ist, übrig geblieben ist. Die jetzt hellgelbgrün gewordene Lösung werde filtriert.

Die Reaction geht in zwei Stadien vor sich. Bei Zimmertemperatur bildet sich vielleicht das dunkelgefärbte, sonst nicht bekannte Mangantetrachlorid $MnCl_4$; eine andere Annahme ist, dass die dunkele Lösung aus einer chlorhaltigen Lösung von Mangantrichlorid $MnCl_3$ besteht.

$$MnO_2 + 4\ HCl = 2\ H_2O + MnCl_4$$
$$\text{oder } MnO_2 + 4\ HCl = 2\ H_2O + MnCl_3 + Cl.$$

Beim Erhitzen zerlegt sich das höhere Chlorid und geht in Manganochlorid und Chlor über:

$$MnCl_4 = 2\ Cl + MnCl_2.$$

Man verwende die Manganochloridlösung zu folgenden Reactionen:

Natronlauge: fällt weisses Manganohydroxyd; beim Schütteln der Masse mit Luft wird das Manganohydroxyd braun, indem es in Manganihydroxyd $Mn(OH)_3$ übergeht.

$$MnCl_2 + 2\ NaOH = Mn(OH)_2 + 2\ NaCl$$
$$2\ Mn(OH)_2 + H_2O + O = 2\ Mn(OH)_3.$$

Digitized by Google

Wird zu der Manganohydroxydfällung Bromwasser gesetzt, so wird das Manganohydroxyd sofort zu Mangantetrahydroxyd oxydiert.

$$Mn(OH)_2 + 2\,NaOH + 2\,Br = Mn(OH)_4 + 2\,NaBr.$$

Ammoniak: wird eine sehr kleine Menge Ammoniumhydroxydlösung zugesetzt, so fällt ebenfalls Manganohydroxyd; die Fällung ist nicht vollständig und löst sich auf Zusatz von Ammoniumchlorid wieder auf. Der Grund hierfür ist der bei Magnesium angegebene (vgl. Seite 37).

Natrinmkarbonat: fällt weisses Manganokarbonat.

$$MnCl_2 + Na_2CO_3 = MnCO_3 + 2\,NaCl.$$

Baryumkarbonat: wird zu einer Manganosalzlösung Baryumkarbonatbrei gesetzt, so fällt auch bei längerem Schütteln nichts aus. Aus dem Filtrate fällt auf Zusatz von Natriumkarbonatlösung noch alles Mangan als Karbonat aus. In dieser Reaction verhält sich das Mangan ebenso wie Zink und anders als Chrom, Aluminium und dreiwertiges Eisen.

Natriumphosphat: eine Probe Manganosalzlösung werde mit Ammoniumchloridlösung und Ammoniak versetzt und zur klaren Lösung Natriumphosphat gesetzt; es fällt das dem Ammoniummagnesiumphosphat analoge Ammoniummanganophosphat aus.

$$MnCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = H_2O + Mn(NH_4)PO_4 + 2\,NaCl.$$

Schwefelwasserstoff: fällt — auch nach Zusatz von Natriumacetatlösung — nichts aus. Unterschied gegen Zink.

Ammoniumsulfid: fällt hellbräunlich rötliches, wasserhaltiges Manganosulfid — vielleicht $Mn\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}$ — aus; zuweilen fällt grünes wasserfreies Sulfid MnS aus. Die Sulfide werden von verdünnten Säuren, auch Essigsäure leicht gelöst.

In alkalischer Oxydationsschmelze werden Manganverbindungen zu Alkalimanganat oxydiert. Man schmelze auf einem zum Kästchen gebogenen Platinbleche ein wenig Braunstein mit wasserfreier Soda und wenig Salpeter; es entsteht eine dunkelgrüne Schmelze, deren Auftreten für das Vorhandensein auch sehr geringer Mengen von Mangan characteristisch ist. Diese Schmelze wird deshalb in der chemischen Analyse zum Nachweise von Mangan viel benutzt.

$$MnO_2 + Na_2CO_3 + O = CO_2 + Na_2MnO_4.$$

In kaltem Wasser löst sich die Schmelze grün; nach kurzem Stehen wird die Lösung violett; bald verschwindet aber auch die violette Farbe. Aus dem in Lösung unbeständigen grünen Manganat bildet sich unter Abspaltung von Alkalihydroxyd und Mangantetrahydroxyd das violette Salz der Übermangansäure, das nach einiger Zeit seinerseits weiter zerfällt.

$$3\,K_2MnO_4 + 4\,H_2O = Mn(OH)_4 + 4\,KOH + 2\,KMnO_4.$$

Digitized by Google

Festes Kaliumpermanganat $KMnO_4$ bildet schwarze, krystallisierte Nadeln, die sich in Wasser mit tiefvioletter Farbe lösen. Man kann die Übermangansäure direct aus Manganosalz durch eine Oxydation mit Bleidioxyd in salpetersaurer Lösung erhalten. Zu diesem Zwecke koche man eine Mischung von etwa 5 cm^3 verdünnter und 1 cm^3 concentrierter Salpetersäure mit einer Federmesserspitze voll Bleidioxyd auf und bringe mit einem Glasstabe zwei Tropfen Mangansulfatlösung hinein. Nach kurzem Erwärmen filtriere man, wobei man ein tief rotviolett gefärbtes Filtrat erhält. Bei Ausführung der Reaction sind die gegebenen Vorschriften genau einzuhalten, besonders würde die Gegenwart von Salzsäure und Chloriden stören.

Kaliumpermanganat hat ein grosses Bestreben, Sauerstoff abzugeben, und ist infolgedessen eins der wichtigsten Oxydationsmittel der Chemie. Ein besonderer Vorzug ist, dass es in alkalischer und in saurer Lösung verwandt werden kann.

In alkalischer Lösung geht die Reaction nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$2\,KMnO_4 + 2\,KOH = H_2O + O + 2\,K_2MnO_4$$
$$K_2MnO_4 + 3\,H_2O = Mn(OH)_4 + O + 2\,KOH.$$

Zwei Molekeln Kaliumpermanganat geben in dieser Oxydation also in summa drei Atome Sauerstoff ab. Das durch die erste Gleichung dargestellte Zwischenstadium erhält man bei Verwendung einer geringen Menge oxydierbarer Substanz oder bei Anwendung weniger leicht oxydierbarer Substanzen und bei niederer Temperatur.

Man versetze 5 cm^3 verdünnte Kaliumpermanganatlösung mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge und setze mit einem Glasstabe einen Tropfen Ammoniumsulfidlösung hinzu. Sofort geht das Rotviolett in das Grün des Kaliummanganats über. Auf Zusatz von etwas mehr Ammoniumsulfid realisiert sich auch die zweite Gleichung: es tritt Entfärbung ein, während sich ein dicker brauner Schlamm von Mangantetrahydroxyd zu Boden setzt.

Man versetze 5 cm^3 verdünnte Kaliumpermanganatlösung mit einigen Tropfen Natronlauge und setze einige Tropfen Alkohol hinzu. Auch hier tritt Grünfärbung auf; erhitzt man die Masse, so geht die Reaction weiter: die Masse entfärbt sich und ein braunschwarzer Niederschlag von Mangantetrahydroxyd entsteht. Dabei wird der Alkohol zu Aldehyd oxydiert, dessen Geruch wahrzunehmen ist.

In saurer Lösung geht die Oxydationswirkung des Kaliumpermanganats nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O.$$

Zwei Molekeln Kaliumpermanganat geben hier also fünf Atome Sauerstoff ab.

Man gebe zu 5 cm^3 verdünnter Kaliumpermanganatlösung einige Tropfen Oxalsäurelösung und $^1/_2$ bis 1 cm^3 concentrierte Schwefel-

Digitized by Google

säure. Die Lösung entfärbt sich. Dabei wird die Oxalsäure zu Wasser und Kohlenstoffdioxyd oxydiert.

$$C_2H_2O_4 + O = 2\ CO_2 + H_2O.$$

Die Oxydation in saurer Lösung auszuführen ist insofern bequemer, als man die lästige Filtration des voluminösen Mangantetrahydroxydniederschlages vermeidet; in vielen Fällen, namentlich bei der Oxydation mancher organischer Substanzen, lässt sich die Oxydation in alkalischer Lösung nicht umgehen.

Man versetze etwas Kaliumpermanganatlösung mit ein wenig Schwefelsäure und nach und nach mit Wasserstoffsuperoxydlösung. Unter Entwickelung von Sauerstoff (Probe mit glimmendem Spahne) tritt Entfärbung ein.

$$2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 + 5\ H_2O_2 = K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 8\ H_2O + 10\ O.$$

Diese eigenartige Zersetzung verläuft quantitativ und wird zur quantitativen Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd in Lösungen durch Titrieren benutzt.

Oxydation.

Die Oxydation ist eine der wichtigsten chemischen Reactionen; sie besteht darin, dass an eine Substanz Sauerstoff angelagert wird, oder dass ihr Wasserstoff entzogen wird, oder schliesslich darin, dass Derivate einer sauerstoffärmeren Verbindung (z. B. Ferrohydroxyd) in Derivate einer sauerstoffreicheren Verbindung (Ferrihydroxyd) übergeführt werden.

z. B.
$$S + 2\ O = SO_2$$
$$HJ - H = J$$
$$FeCl_2 + Cl = FeCl_3.$$

Die in der Chemie häufigst verwandten Oxydationsmittel seien an dieser Stelle zusammengestellt.

1) Elementarer Sauerstoff: Durch elementaren Sauerstoff oder durch atmosphärische Luft werden die Alkali- und Erdalkalimetalle schon bei Zimmertemperatur zu den Oxyden oxydiert; viele andere Elemente (S, P, Mg, Al, Zn, Fe etc.) verbinden sich in der Hitze unter Feuererscheinung mit Sauerstoff. Auch oxydieren sich in Gegenwart von Wasser feste Körper, wie frisch ausgefälltes Ferrohydroxyd und Manganohydroxyd, durch Luftsauerstoff zu Ferrihydroxyd und Manganihydroxyd. Energischer als Sauerstoff wirkt vielfach Ozon.

2) Superoxyde: Die wichtigsten Oxydationsmittel aus der Reihe der Superoxyde und verwandter Körper sind Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Bleidioxyd, Mangandioxyd. Sie geben direct Sauerstoff ab und wirken energischer als elementarer Sauerstoff, da von ihnen der Sauerstoff in statu nascendi, d. h. in einzelnen Atomen abgegeben wird, während der Luftsauerstoff aus zweiatomigen Molekeln besteht, die sich erst trennen müssen, ehe sie wirksam sind. Die aus dreiatomigen Molekeln bestehenden Ozonmolekeln zerfallen leichter als die zweiatomigen Sauerstoffmolekeln, woraus sich ebenfalls ihre intensivere Wirkung erklärt.

z. B. $PbO_2 + 4\ HCl = 2\ H_2O + PbCl_2 + 2\ Cl.$

Digitized by Google

3) Salpetersäure: Salpetersäure wirkt dadurch oxydierend, dass sie in Sauerstoff und sauerstoffärmere Verbindungen des Stickstoffs zerfällt.

$$2\ HNO_3 = H_2O + 2\ NO + 3\ O.$$
$$\text{oder}\quad 2\ HNO_3 = H_2O + 2\ NO_2 + O.$$

Bei niederer Temperatur zerfällt sie wesentlich im Sinne der ersten Gleichung, bei höherer Temperatur im Sinne der zweiten Gleichung. Salpetersäure ist ein energisches Oxydationsmittel.

z. B. $6\ FeSO_4 + 3\ H_2SO_4 + 2\ HNO_3 = 4\ H_2O + 2\ NO + 3\ Fe_2(SO_4)_3$.

4) Salpetrige Säure: Salpetrige Säure wirkt dadurch oxydierend, dass sie in Sauerstoff und in Stickoxyd oder freien Stickstoff zerfällt.

$$2\ HNO_2 = H_2O + 2\ NO + O$$
$$2\ HNO_2 = H_2O + 2\ N + 3\ O.$$

Nach der ersten Gleichung zerlegt salpetrige Säure z. B. Jodkalium in Jod und Kalihydrat, nach der zweiten Ammoniumhydroxyd.

z. B. $2\ KJ + 2\ HNO_2 = 2\ J + 2\ NO + 2\ KOH$
$NH_4OH + HNO_2 = 3\ H_2O + 2\ N.$

Salpetrige Säure gehört zu den milderen Oxydationsmitteln.

5) Chromsäure: Chromsäure oxydiert dadurch, dass sie unter Sauerstoffabgabe in Chromihydroxyd resp. dessen Salze übergeht. Sie ist eines der stärksten Oxydationsmittel.

$$H_2Cr_2O_7 + 2\ H_2O = 2\ Cr(OH)_3 + 3\ O.$$

Namentlich in der organischen Chemie wird Chromsäure vielfach benutzt.

6) Halogene (namentlich Chlor und Brom): Die Halogene wirken dadurch oxydierend, dass sie Wasser zu Halogenwasserstoffsäure und Sauerstoff umsetzen.

$$2\ Cl + H_2O = 2\ HCl + O$$
z. B. $MnCl_2 + 4\ NaOH + 2\ Br = Mn(OH)_4 + 2\ NaCl + 2\ NaBr.$

7) Übermangansäure: Die Übermangansäure wird fast ausschliesslich in Gestalt ihres Kaliumsalzes $KMnO_4$ verwandt, welches in sauerstoffärmere Manganverbindungen, Kali und Sauerstoff, zerfällt. Die Wirkung des Kalimpermanganats ist theoretisch und an Beispielen beim Abschnitte Mangan (Seite 75) eingehend besprochen.

In saurer Lösung: $2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 3\ H_2O + 5\ O.$
In alkalischer Lösung: $2\ KMnO_4 + 5\ H_2O = 2\ KOH + 2\ Mn(OH)_4 + 3\ O.$

Reduktion.

Die der Oxydation entgegengesetzte Reaction ist die Reduktion; sie besteht darin, dass einer Substanz Wasserstoff zugeführt oder Sauerstoff entzogen wird, oder darin, dass Derivate einer sauerstoffreicheren Verbindung in solche einer sauerstoffärmeren Verbindung übergeführt werden.

$$S + 2\ H = H_2S$$
$$HgO - O = Hg$$
$$FeCl_3 - Cl = FeCl_2.$$

Die am häufigsten verwandten Reduktionsmittel sind die folgenden:

1) Elementarer Wasserstoff: Elementarer Wasserstoff wirkt wohl nur in der Wärme reducierend.

z. B. $PtCl_4 + 4\ H = 4\ HCl + Pt$ (in warmer, wässeriger Lösung)
$CuO + 2\ H = H_2O + Cu$ (in Glühhitze).

Digitized by Google

Besonders energisch wirkt nascierender Wasserstoff; so sind für die organische Chemie Gemische von Zink, Eisen etc. mit Salz-, Schwefel- oder Essigsäure wichtige und vielgebrauchte saure Reduktionsmittel. Als alkalisches Reduktionsmittel wirkt Natrium in alkoholischer, oder Natriumamalgam [1]) in wässeriger Lösung. Als neutrale Reduktionsmittel, deren Wirkung ebenfalls auf der Entwicklung von Wasserstoff beruht, haben sich in neuerer Zeit Zinkstaub oder Aluminiumspähne in Gegenwart von Wasser und einigen wasserlöslichen Salzen wie Kalciumchlorid bewährt.

$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + 2\,H$$
$$Zn + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + 2\,H.$$

2) Schwefelwasserstoff: Schwefelwasserstoff wirkt durch seinen Zerfall in Schwefel und Wasserstoff reducierend:

$$H_2S = S + 2\,H$$
z. B. $2\,J + H_2S = S + 2\,HJ$.

3) Schwefeldioxyd: Schwefeldioxyd nimmt aus Wasser Sauerstoff auf, bildet Schwefeltrioxyd, das sich mit Wasser zu Schwefelsäure vereinigt, und Wasserstoff

$$SO_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,H$$
z. B. $2\,FeCl_3 + 2\,H_2O + SO_2 = 2\,FeCl_2 + H_2SO_4 + 2\,HCl$.

4) Stannochlorid (Zinnchlorür): Stannochlorid zerlegt Salzsäure, wobei Stannichlorid und Wasserstoff entsteht

$$SnCl_2 + 2\,HCl = SnCl_4 + 2\,H$$
z. B. $SnCl_2 + HgCl_2 = SnCl_4 + Hg$.

5) Natriumstannit (Zinnoxydulnatron): Natriumstannit — ein wichtiges, in alkalischer Lösung wirkendes Reduktionsmittel — addiert Sauerstoff, wobei es in Natriumstannat übergeht.

$$Na_2SnO_2 + O = Na_2SnO_3$$
z. B. $Bi_2O_3 + 3\,Na_2SnO_2 = 2\,Bi + 3\,Na_2SnO_3$.

6) Kohlenstoff: Kohle ist für die unorganisch-chemische Technik das wichtigste Reduktionsmittel; sie nimmt bei Glühhitze Sauerstoff auf und geht in Kohlenoxyd oder Kohlenstoffdioxyd über.

$$C + O = CO \qquad C + 2\,O = CO_2$$
z. B. $Fe_2O_3 + 3\,C = 3\,CO + 2\,Fe$.

7) Jodwasserstoff: Jodwasserstoff wird namentlich in der organischen Chemie viel als Reduktionsmittel benutzt; er zerfällt in Jod und Wasserstoff.

$$HJ = J + H.$$

6. Kupfergruppe.

Als »Kupfergruppe« seien die Metalle Kupfer Cu, Quecksilber Hg, Silber Ag zusammengefasst, denen sich das Gold Au, das hier nicht näher behandelt werden soll, anschliessen würde. Bei den Metallen dieser Gruppe sind die metallischen Eigenschaften ganz besonders ausgeprägt; die drei Metalle Quecksilber, Silber, Gold sind ausgesprochen edle Metalle. Die Oxyde, mit Ausnahme des Kupferoxyds, geben beim Erhitzen Sauerstoff ab und gehen in die Metalle über; auch das Kupferoxyd giebt beim Erwärmen mit organischen Körpern seinen Sauerstoff an diese ab und oxydiert sie zu Kohlensäure und Wasser, während es selbst in Metall übergeht.

[1]) Das Natriummetall muss zu diesem Zwecke von organischen Verunreinigungen und fremden Metallen frei sein.

Digitized by Google

Alle Metalle der Kupfergruppe kommen in einwertiger Form vor und bilden Halogenverbindungen, die in Wasser unlöslich sind. Das Silber ist nur einwertig; vom Kupfer und Quecksilber bestehen ausserdem Verbindungsreihen, in denen das Metall zweiwertig ist, vom Gold eine solche, in der es dreiwertig ist. Die Sulfide sind im Gegensatze zu den unbeständigen Oxyden sehr beständig; sie fallen aus angesäuerter Lösung ihrer Metalle beim Einleiten von Schwefelwasserstoff aus. Das beständigste Sulfid (nicht nur dieser Reihe, sondern von allen Metallen überhaupt) ist das Quecksilbersulfid, das nicht einmal von koncentrierter, warmer Salpetersäure gelöst wird. Die grosse Neigung der Metalle dieser und der folgenden Gruppe, frei als solche zu bestehen, zeigt sich darin, dass sie aus ihren Salzlösungen leicht durch die Metalle der schon besprochenen Gruppen ausgefällt werden; so geht eine Kuprisulfatlösung mit Eisenmetall in eine Ferrosulfatlösung und metallisches Kupfer über.

Als Formelschema seien die wichtigsten Verbindungen des Quecksilbers und Goldes angegeben:

Oxydulreihe		Oxydreihe	
Merkurooxyd (Quecksilberoxydul)	Hg_2O	Merkurioxyd (Quecksilberoxyd)	HgO
Merkurochlorid (Quecksilberchlorür)	$HgCl$	Merkurichlorid (Quecksilberchlorid)	$HgCl_2$
Merkuronitrat	$HgNO_3$	Merkurinitrat	$Hg(NO_3)_2$
		Merkurisulfid	HgS

Aurooxyd (Goldoxydul)	Au_2O	Aurioxyd (Goldoxyd)	Au_2O_3
Aurochlorid (Goldchlorür)	$AuCl$	Aurichlorid (Goldchlorid)	$AuCl_3$

Kupfer.

Das Kupfer ist ein hellrotes Metall, das sich oberflächlich durch Sauerstoffaufnahme dunkel färbt. Es schmilzt bei 1082°; ein nicht zu dicker Kupferdraht kann in der Flamme des Bunsenbrenners zum Schmelzen gebracht werden; dabei wird die Flamme zunächst durch Verflüchtigung von etwas Chlorid grün gefärbt, das sich aus dem Kupfer und dem in Verunreinigungen (Staub, Hautsecret) enthaltenen Chlor bildet; wenn nach kurzer Zeit das Chlorid verdampft ist, hört die Grünfärbung der Flamme auf. Lässt man den Draht erkalten, berührt ihn mit den Fingern oder benetzt ihn mit etwas Salzsäure und glüht wieder, so tritt die Grünfärbung der Flamme von neuem auf. Dies ist eine sehr empfindliche Probe auf Halogen, die man in der organischen Chemie vielfach anwendet; zweckmässig benutzt man dabei ein Körnchen Kuprioxyd, das an einen Platindraht gebunden ist, und nach dem Ausglühen immer wieder gebraucht werden kann.

Kupferverbindungen färben die Phosphorsalzperle grün; bringt man zu der grünen Perle ein Stückchen Zinn und glüht nochmals, so wird die Perle dunkelrot — etwa von der Farbe des Packsiegellacks —, indem das Natriumkupriphosphat $NaCuPO_4$, das in der Perle enthalten ist, zu Natriumkuprophosphat oder zu sich ausscheidendem Kuprooxyd reduciert wird. Man stelle den Versuch an, nehme aber möglichst wenig Zinn, da der Platindraht durch schmelzendes Zinn angegriffen und zerstört wird.

Beim Auflösen von Kupfer in warmer Salpetersäure oder heisser koncentrierter Schwefelsäure entstehen Salze der Oxydreihe, die sich

Digitized by Google

vom zweiwertigen Kupfer ableiten. Bei gewissen Reduktionsversuchen gehen einige von ihnen in Verbindungen der Oxydulreihe, die sich vom einwertigen Kupfer ableiten, über. Von diesen sind ausser dem Kuprooxyd in reinem Zustande nur noch die Halogenverbindungen, das Cyanid, Cyanat, Sulfocyanat etc. bekannt, nicht aber ein Nitrat und Sulfat.

Natronlauge: Man versetze eine Probe Kuprisulfatlösung mit etwas Natronlauge; es fällt mattgrünlichblaues Kuprihydroxyd aus, das beim Aufkochen der Masse zuerst braun und weiterhin schwarz wird, indem es unter Wasserabspaltung in wasserärmere Kuprioxydhydrate übergeht.

$$CuSO_4 + 2\ NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$
$$3\ Cu(OH)_2 = 2\ H_2O + OHCu.O.Cu.O.CuOH \text{ etc.}$$

Beim Glühen gehen die Kuprihydroxyde in Kuprioxyd CuO über.

Ammoniak: fällt in geringer Menge zugesetzt ebenfalls Kuprihydroxyd. Ein Überschuss von Ammoniak löst die Fällung mit tiefblauer Farbe zu komplexem Kupriammoniaksulfat (Tetramminkuprisulfat).

$$CuSO_4 + 2\ NH_4OH = Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$
$$Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2\ NH_4OH = 4\ H_2O + [Cu(NH_3)_4]SO_4.$$

Natriumkarbonat: fällt basisches Kuprikarbonat von wechselnder Zusammensetzung.

Ferrocyankalium: fällt braunes Kupriferrocyanid.

$$2\ CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = Cu_2[Fe(CN)_6] + 2\ K_2SO_4.$$

Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfid: fällen braunschwarzes Kuprisulfid; dieses geht bei längerem Auswaschen mit destilliertem Wasser leicht in den kolloïdalen Zustand über, läuft dann mit durchs Filter und scheidet sich im schwefelwasserstoff- und salzhaltigen Filtrate als lichtes, bräunliches Wölkchen wieder aus. Namentlich beim Fällen mit Ammoniumsulfid bleibt Kuprisulfid in erheblicher Menge kolloïdal gelöst.

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4.$$

Kaliumcyanid: Wird frisch bereitete Kaliumcyanidlösung tropfenweise zu Kuprisulfatlösung gesetzt, so fällt unbeständiges, hellbraunes Kupricyanid aus; es wird bald heller und zuletzt — schneller beim Erwärmen — weiss, indem es unter Cyanabgabe in Kuprocyanid übergeht.

$$CuSO_4 + 2\ KCN = Cu(CN)_2 + K_2SO_4$$
$$2\ Cu(CN)_2 = (CN)_2 + 2\ CuCN.$$

Der Übergang in Kuprocyanid geht auf Zusatz von Schwefeldioxydlösung rasch vor sich, da Schwefeldioxyd die abzuspaltenden Cyangruppen zu Cyanwasserstoff reduciert und dadurch die Abspaltung unterstützt.

Digitized by Google

Fährt man mit dem Zusatze von Kaliumcyanidlösung fort, so löst sich das Kuprocyanid unter Bildung farblosen, komplexen Kaliumkuprocyanids auf: $K_2[Cu(CN)_3]$. Der Säurerest dieses Salzes $[Cu(CN)_3]$ ist sehr beständig, d. h. ausserordentlich wenig dissociiert; infolgedessen giebt die Lösung keine Kupferreactionen mehr. Man gebe zu einer Probe etwas Natronlauge: es fällt nichts aus; man füge alsdann etwas Ammoniumsulfid hinzu: es erfolgt ebenfalls keine Fällung. Zu einer zweiten Probe der farblosen Flüssigkeit setze man etwas Salzsäure, wodurch die Kuprocyanwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird, die aber sofort in Cyanwasserstoff und Kuprocyanid zerfällt, das sich in weissen Flocken ausscheidet.

Kaliumsulfocyanid: Kuprisulfatlösung giebt auf Zusatz einer Lösung von Sulfocyankalium einen schwarzen, unbeständigen Niederschlag von Kuprisulfocyanid.

$$CuSO_4 + 2\,KSCN = Cu(SCN)_2 + K_2SO_4.$$

Setzt man reichlich Schwefeldioxydlösung hinzu, so wird der schwarze Niederschlag heller und nach einiger Zeit weiss: er wird zu Kuprosulfocyanid reduciert.

$$2\,Cu(SCN)_2 + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,CuSCN + 2\,HSCN + H_2SO_4.$$

Fehlingsche Lösung: Man gebe zu einer Probe Kuprisulfatlösung etwa das doppelte Volumen Weinsäurelösung und dann Natronlauge. Es entsteht eine tiefblaue Lösung, die das Natriumsalz der Kupriweinsäure enthält (vgl. Seite 63).

$$CuSO_4 + Na_2[C_4H_4O_6] + 2\,NaOH = 2\,H_2O + Na_2SO_4 + Na_2[C_4H_2CuO_6].$$

(Weinsaures Natrium)

Diese Lösung führt den Namen »Fehlingsche Lösung«. Sie wird in der organischen Chemie vielfach als gelindes Oxydationsmittel benutzt. Die Oxydationswirkung beruht darauf, dass das in der Fehlingschen Lösung in der Kupriform enthaltene Kupfer unter Sauerstoffabgabe in die Kuproform übergeht.

$$2\,Na_2[C_4H_2CuO_6] + 2\,H_2O = Cu_2O + O + 2\,Na_2[C_4H_4O_6].$$

(Weinsaures Natrium.)

Man setze zu einer Probe Fehlingscher Lösung ein wenig Traubenzuckerlösung und erwärme die Mischung. Es scheidet sich bald gelbes Kuprohydroxyd CuOH aus, das bei längerem Kochen in rotes Kuprooxyd übergeht. Diese Probe wird in der physiologischen Chemie vielfach zum Nachweise von Zucker im Harne etc. benutzt.

Digitized by Google

Quecksilber.

Quecksilber ist ein silberfarbenes, flüssiges Metall, das bei 357° siedet und bei — 38,8° fest wird. Bei längerem Erwärmen auf etwa 360° oxydiert es sich unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft zu Merkurioxyd, welches bei Glühhitze unter Abgabe des aufgenommenen Sauerstoffes wieder zerfällt. Quecksilber löst die meisten Metalle dieser und der folgenden Gruppen zu »Amalgamen« auf, ebenso die Alkalimetalle und die Erdalkalimetalle.

Man erhitze in einem trockenen Reagenzglase eine Messerspitze Merkurioxyd (Quecksilberoxyd) so stark, dass das Glas zu erweichen beginnt; dabei färbt sich das Oxyd dunkler, und bald bildet sich in den kälteren Teilen des Reagenzglases ein grauer, metallisch glänzender Beschlag, der allmählich stärker wird und deutlich getrennte Quecksilbertröpfchen erkennen lässt. Ein mit einer Pincette tief in das Reagenzglas getauchtes, glimmendes Streichholz flammt auf. Man bringe ein wenig des so gewonnenen Quecksilbers — eventuell mit etwas Filtrierpapier — auf einen blanken Kupferpfennig zu einem Tropfen verdünnter Salpetersäure und reibe mit einem Bäuschchen Filtrierpapier: das Kupfer überzieht sich mit einer Schicht Kupferamalgam; es ist »verquickt«. Beim Erwärmen geht der Quecksilberüberzug wieder fort.

Quecksilber löst sich in heisser, koncentrierter Schwefelsäure zu Merkurisulfat, in Salpetersäure je nach der Temperatur und der Koncentration zu Merkuronitrat oder zu Merkurinitrat; ersteres bildet sich bei Verwendung einer verdünnten Salpetersäure und ohne Erwärmung.

Man verwende zu den folgenden Reactionen der Merkuroverbindungen etwas Merkuronitratlösung des Laboratoriums.

Natronlauge: schwarzes, unbeständiges Merkurooxyd, das beim Erwärmen der Masse oder bei längerer Belichtung in ein Gemisch von Merkurioxyd und fein verteiltem Quecksilber zerfällt.

$$2\ HgNO_3 + 2\ NaOH = Hg_2O + H_2O + 2\ NaNO_3$$
$$Hg_2O = HgO + Hg.$$

Ammoniak: Verdünnte Ammoniumhydroxydlösung fällt ein schwarzes Amidomerkuronitrat; Gegenwart von Ammoniumsalzen hindert die Fällung; demgemäss erhält man den Niederschlag nicht, wenn die Merkuronitratlösung zu sauer ist.

$$2\ HgNO_3 + 2\ NH_4OH = 2\ H_2O + Hg_2{}^{NO_3}_{NH_2} + NH_4NO_3.$$

Wird die Fällung in der Wärme vorgenommen, oder verwendet man eine zu koncentrierte Ammoniumhydroxydlösung, so erhält man einen grauen Niederschlag, der bald mehr, bald weniger einer weissen, der Oxydreihe angehörigen Verbindung enthält.

Salzsäure und Chloride: fällen weisses, schweres Merkurochlorid (Quecksilberchlorür, Calomel) aus.

$$HgNO_3 + NaCl = HgCl + NaNO_3.$$

Digitized by Google

Kaliumjodid: Wird wenig Kaliumjodidlösung zu Merkuronitratlösung gesetzt, so fällt ein dunkelgrüngelber Niederschlag von Merkurojodid; bei Zutritt von Luft oder beim Erwärmen der Masse geht das Merkurojodid in ein Gemisch von rotem Merkurijodid und feinst verteiltem, grauen Quecksilber über; ersteres löst sich auf Zusatz eines Kaliumjodidüberschusses auf, so dass die Fällung dann rein grau erscheint.

$$HgNO_3 + KJ = HgJ + KNO_3$$
$$2\,HgJ = HgJ_2 + Hg.$$

Schwefelwasserstoff: fällt schwarzes Merkurosulfid, das sofort in ein Gemisch von Merkurisulfid und Quecksilber zerfällt.

$$2\,HgNO_3 + H_2S = Hg_2S + 2\,HNO_3$$
$$Hg_2S = HgS + Hg.$$

Man koche 1 cm^3 Merkuronitratlösung mit 1 cm^3 reiner, rauchender Salpetersäure, bis braune Dämpfe nicht mehr entweichen; dadurch wird die Merkuronitratlösung zu Merkurinitratlösung oxydiert. Natronlauge fällt jetzt gelbrotes Merkurioxyd.

$$2\,HgNO_3 + 2\,HNO_3 + O = H_2O + 2\,Hg(NO_3)_2.$$

Eine von überschüssiger Säure freie Lösung desselben Merkurinitrates erhält man durch kurzes Aufkochen von etwas Merkurioxyd mit wenig Salpetersäure und Abfiltrieren der verdünnten Lösung vom überschüssigen Merkurioxyd. Die so bereitete Lösung, die gewöhnlich etwas basisches Salz enthält, werde zu den folgenden Reactionen der Merkurisalze benutzt.

Natronlauge: Zu einer Probe Merkurinitratlösung werde sehr wenig Natronlauge gesetzt: es fällt braunrotes, basisches Merkurinitrat. Setzt man mehr Natronlauge zu, so wird die Farbe des Niederschlages gelb, indem er in Merkurioxyd (Quecksilberoxyd) übergeht.

$$Hg(NO_3)_2 + NaOH = Hg\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix} + NaNO_3$$
$$Hg(OH)NO_3 + NaOH = H_2O + HgO + NaNO_3.$$

Das durch Fällung bereitete Merkurioxyd ist gelb, das durch Glühen von Merkurinitrat bereitete ist rot gefärbt. Ersteres ist feiner verteilt und deshalb reactionsfähiger als letzteres, weswegen es in den chemischen Laboratorien vorzugsweise benutzt wird.

Natriumkarbonat: braunrotes, basisches Nitrat.

$$2\,Hg(NO_3)_2 + Na_2CO_3 + H_2O = 2\,Hg\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix} + CO_2 + 2\,NaNO_3.$$

Natriumhydrokarbonat: wirkt ebenso (vgl. den Abschnitt über Merkurichlorid und Merkuricyanid, Seite 85).

Digitized by Google

Ammoniak: giebt einen weissen Niederschlag, der aus Amidomerkurinitrat und einem basischen Salze davon besteht. In Gegenwart von Ammoniumsalzen entsteht kein Niederschlag.

$$Hg\begin{matrix}<NH_2\\<NO_3\end{matrix} + O\begin{matrix}<Hg\,.\,NH_2\\<Hg\,.\,NO_3.\end{matrix}$$

Kaliumjodid erzeugt in geringer Menge zugesetzt einen hellroten Niederschlag von Merkurijodid.

$$Hg(NO_3)_2 + 2\ KJ = HgJ_2 + 2\ KNO_3.$$

Ein Überschuss von Kaliumjodid löst das Merkurijodid zu einer gelben Lösung vom Kaliumsalz der komplexen Merkurijodwasserstoffsäure.

$$HgJ_2 + 2\ KJ = K_2[HgJ_4].$$

Aus dieser Lösung kann durch Natronlauge keine Quecksilberverbindung gefällt werden, weil der Merkurijodwasserstoffrest $[HgJ_4]$ kaum dissociiert ist. Erst auf Zusatz von Ammoniumsulfid fällt das noch weniger dissociierte — also noch beständigere Merkurisulfid aus.

Eine stark alkalische Lösung von Kaliummerkurijodid wird als empfindliches Reagenz auf Ammoniak unter dem Namen »Nesslers Reagenz« verwandt. Man setze zu einem Becherglase voll destillierten Wassers einen Tropfen Ammoniaklösung und etwa 1 cm^3 Nesslersches Reagenz; sofort färbt sich die Flüssigkeit gelb, bald gelbbraun, und nach längerem Stehen scheiden sich braune Flöckchen aus, falls der Ammoniakgehalt nicht gar zu gering war. Zur Vollendung dieser Reaction ist — wie bei allen complexen Reactionen — einige Zeit nötig. Der Niederschlag ist wahrscheinlich ein basisches Amidomerkurijodid:

$$Hg\begin{matrix}<NH_2\\<O\\<J\end{matrix}.$$

Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid: fällen das ausserordentlich beständige, schwarze Merkurisulfid.

$$Hg(NO_3)_2 + H_2S = HgS + 2\ HNO_3.$$

Man lasse den Niederschlag absitzen, giesse die Lösung vom schwarzen Niederschlage ab, wasche einmal durch Decantieren mit Wasser nach und erwärme den Rückstand mit etwas concentrierter Salpetersäure; er löst sich nicht, wird aber weiss, indem er in eine unlösliche Doppelverbindung von Merkurisulfid und Merkurinitrat übergeht. Dies Verhalten ist für die Analyse zu merken. Dieselbe helle Verbindung fällt zuweilen auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Merkurisalzlösungen aus.

Digitized by Google

Stannochlorid (Zinnchlorür): in geringer Menge zugesetzt fällt weisses Merkurochlorid

$$2\ Hg(NO_3)_2 + SnCl_2 + 4\ HCl = 2\ HgCl + SnCl_4 + 4\ HNO_3.$$

Wird ein Überschuss von Stannochlorid verwandt, so wird das Merkurochlorid weiter zu metallischem Quecksilber reduciert, das in feinster Verteilung in der Flüssigkeit grau aufgeschwemmt bleibt und sich erst nach langem Stehen zu Boden setzt.

$$2\ HgCl + SnCl_2 = 2\ Hg + SnCl_4.$$

Harnstoff: Wird eine nicht zu verdünnte Harnstofflösung zu einer Probe Merkurinitratlösung gesetzt, so fällt ein kompliciert zusammengesetzter, weisser Niederschlag aus, auf dessen Bildung die quantitative Bestimmung des Harnstoffs nach der Liebigschen Titriermethode beruht.

Merkurichlorid und Merkuricyanid.

Eine eigene Stellung nehmen unter den Merkuriverbindungen die Salze der Chlorwasserstoffsäure und der Cyanwasserstoffsäure ein. Sie haben die merkwürdige Eigenschaft, ausserordentlich wenig electrolytisch gespalten zu sein — namentlich das Cyanid. Infolgedessen weichen sie in einigen Reactionen von den übrigen Merkurisalzen ab. Die geringe electrolytische Dissociation zeigt sich bei der Bestimmung der electrischen Leitfähigkeit der Lösungen, die ergiebt, dass Merkurichloridlösung wenig, Merkuricyanidlösung fast gar nicht leitet. Auch findet man bei Molekelgewichtsbestimmungen der in Wasser gelösten Salze die Molekelgewichte der unzersetzten Substanzen.

Man versetze eine Probe Merkurichloridlösung mit Natriumhydrokarbonatlösung; es entsteht kein Niederschlag, vorausgesetzt, dass die Natriumhydrokarbonatlösung frei von neutralem Natriumkarbonat war.

Eine zweite Probe werde mit Harnstofflösung versetzt; es entsteht ebenfalls kein Niederschlag.

Diese zwei Versuche zeigen, dass das Merkurichlorid weniger reactionsfähig ist als das Nitrat, was nach dem oben Gesagten verständlich ist.

Die gleichen Resultate erhält man, wenn man die Versuche mit einer Merkurinitratlösung anstellt, die mit Natriumchloridlösung versetzt ist; nach dem Satze, dass sich immer die am wenigsten dissociierte Verbindung bildet, setzen sich die Salze zu Merkurichlorid und Natriumnitrat um. Hierin liegt der Grund, weshalb bei der Liebigschen Harnstoffbestimmung im Harne nur reine Merkurinitratlösung und ein von Chloriden befreiter Harn verwandt werden darf.

Zu einer Probe Merkuricyanidlösung setze man etwas Natronlauge: es fällt nichts aus; ebensowenig, wenn etwas Kaliumjodidlösung hinzugesetzt wird. Erst auf Ammoniumsulfidzusatz tritt Fällung von Merkurisulfid ein; das Merkurisulfid ist also noch weniger dissociiert als das Merkuricyanid.

Digitized by Google

Eine Probe Merkurioxyd werde mit etwas frisch bereiteter Kaliumcyanidlösung übergossen; sie löst sich zu Merkuricyanid auf — wohl die einzige Reaction, bei der in Gegenwart von Wasser, ohne dass sich ein Niederschlag absondert, Kaliumhydroxyd frei wird.

$$HgO + 2\,KCN + H_2O = Hg(CN)_2 + 2\,KOH.$$

Mit der geringen Dissociation des Merkuricyanids hängt es zusammen, dass dies Salz kaum mehr giftig wirkt, während der basische wie der saure Bestandteil des Salzes für sich heftige Gifte darstellen.

Eine dem Merkurichlorid und Merkuricyanid ähnliche, wenn auch nicht so starke Anomalie zeigen die Halogensalze des Kadmiums und in noch geringerem Grade die des Zinks. So lässt sich aus einer Kadmiumjodidlösung das Kadmium nur schwierig und unvollständig durch Schwefelwasserstoff ausfällen. Bei Molekelgewichtsbestimmungen erhält man beinahe die für die nicht gespaltenen Verbindungen berechneten Werte.

Silber.

Das Silber ist ein weisses Metall von characteristischem, nach ihm benannten Glanze. Es schmilzt bei 971°; es löst sich in Salpetersäure oder in heisser Schwefelsäure.

Silber kommt in seinen Verbindungen nur in einwertiger Form vor. Die einzige Komplication ist die, dass es Neigung hat, komplexe Baseionen mit Ammoniak, komplexe Säureionen mit Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$ und Cyan zu bilden.

Eine Methode zur Reindarstellung von Silber beruht auf der Schwerlöslichkeit seines Chlorids. Man löse ein silbernes Zwanzigpfennigstück in etwas koncentrierter Salpetersäure, der einige Tropfen Wasser zugesetzt sind, auf, verdünne die Lösung mit Wasser und füge soviel Salzsäure unter Umrühren hinzu, bis eine neu hinzugesetzte Probe Salzsäure keinen weiteren Niederschlag erzeugt. Der dichte, käsigflockige Niederschlag werde auf einem glatten Filter gesammelt und gründlich mit destilliertem Wasser ausgewaschen; das durchfliessende Waschwasser darf schliesslich nicht mehr sauer reagieren. Dabei vergesse man nicht, auch auf das Auswaschen des Filtrierpapiers Wert zu legen: man spritze mit der Spritzflasche einige Male über dem oberen Rande des Filters entlang auf die Trichterwandung; das von dort herabfliessende Waschwasser durchzieht dann die gesamte Papiermasse des Filters und entfernt die fremden Stoffe auch aus seinem oberen Rande, in dem sich gern fremde Salze — in unserem Falle Kupfersalze und überschüssige Säuren — festsetzen. Dann bringe man das Chlorid in eine Abdampfschale, übergiesse es mit etwas verdünnter Salzsäure, lege ein Stängelchen reines Zink in den Brei und lasse einige Zeit stehen. Sofort beginnt sich das Silberchlorid in der Nähe

Digitized by Google

des Zinks zu bräunen und geht in 5—10 Minuten in eine graubraune schwammige Masse von reinem Silber über

$$2\ AgCl + Zn = 2\ Ag + ZnCl_2.$$

Man entferne nun das Zinkstückchen, wasche das entstandene Zinkchlorid und die Salzsäure sorgfältig mit heissem, destillierten Wasser fort; am besten kocht man das Silber in der Abdampfschale mehrfach mit destilliertem Wasser auf und giesst dieses jedesmal vorsichtig ab, ehe man die Masse aufs Filter bringt. Schliesslich löse man das Silber in möglichst wenig Salpetersäure auf.

Diese Lösung benutze man zu den folgenden Reactionen; das Übrigbleibende hebe man für spätere Fälle auf. Alle silberhaltigen Abfälle, wie Niederschläge und Lösungen werden in einem im Laboratorium zu diesem Zwecke aufgestellten Glase gesammelt: »Silberreste.« Gelegentlich mögen diese wieder auf reines Silber verarbeitet werden.

Natronlauge: fällt braunes Silberoxyd

$$2\ AgNO_3 + 2\ NaOH = Ag_2O + H_2O + 2\ NaNO_3.$$

Ammoniak: fällt, in sehr kleiner Menge zugesetzt, ebenfalls Silberoxyd; der geringste Überschuss löst das ausgefällte Silberoxyd zu einem komplexen Salze. Aus der Lösung dieses Salzes, die kaum noch Silberionen, sondern fast ausschliesslich Silberammoniakionen [$AgNH_3$] enthält, fällen Chloride, kein Silberchlorid. Säuert man die Lösung mit Salzsäure an, so wird das Silberammoniaknitrat zersetzt, indem es sich mit Salzsäure zu Silberchlorid, Ammoniumchlorid und Salpetersäure umsetzt.

$$[Ag(NH_3)]NO_3 + 2\ HCl = AgCl + NH_4Cl + HNO_3.$$

Aus der Silberammoniakchloridlösung fällt ferner Natronlauge kein Silberoxyd; aber Ammoniumsulfid fällt Silbersulfid; letzteres ist also noch weniger dissociiert als die komplexe Verbindung.

Ausgewaschenes Silberoxyd löst sich nicht in Ammoniumhydroxydlösung auf, sondern geht mit ihr in den sehr explosiven, unlöslichen Silberstickstoff über, dagegen würde es sich in Ammoniumsalzen zu den Silberammoniaksalzen lösen.

Salzsäure und Chloride: fällen Silberchlorid, das sich in Ammoniumhydroxydlösung leicht und vollständig zu Silberammoniakchlorid löst.

Kaliumbromid: Kaliumbromidlösung fällt hellgelbes Silberbromid, das in Ammoniumhydroxydlösung nur zum Teile löslich ist.

Kaliumjodid: Kaliumjodidlösung fällt gelbes Silberjodid, das sich in Ammoniumhydroxydlösung nicht löst.

Kaliumcyanid: eine frisch bereitete Kaliumcyanidlösung, in geringer Menge zugesetzt, fällt weisses Silbercyanid, das sich mit überschüssigem Kaliumcyanid zum Kaliumsalz der komplexen Silbercyanwasserstoffsäure löst.

$$AgNO_3 + KCN = AgCN + KNO_3$$
$$AgCN + KCN = K[Ag(CN)_2].$$

Digitized by Google

Aus dieser Lösung fällen weder Natronlauge, noch Chloridlösungen Silberverbindungen aus, wohl aber fällt Ammoniumsulfid das sehr wenig dissociierte Silbersulfid aus.

Natriumthiosulfatlösung: fällt in geringer Menge zugesetzt weisses Silberthiosulfat

$$2\ AgNO_3 + Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 + 2\ NaNO_3.$$

Der weisse Niederschlag dunkelt beim Stehenlassen bald und scheidet schwarzes Silbersulfid ab.

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4.$$

Dagegen löst ihn ein Überschuss von Natriumthiosulfatlösung zum Natriumsalz der komplexen Silberthioschwefelsäure

$$Ag_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 = 2\ Na[AgS_2O_3].$$

Aus dieser Lösung fällt Natronlauge kein Silberoxyd, wohl aber fällt Ammoniumsulfid schwarzes Silbersulfid. Die Silberthioschwefelsäureionen sind also weniger als Silberoxyd, stärker als Silbersulfid dissociiert. Ihr Dissociationsgrad ist etwa dem des Silberchlorids gleich und geringer als der von Silberbromid und Silberjodid; denn eine Natriumsilberthiosulfatlösung giebt mit Natriumchloridlösung erst nach einiger Zeit, mit Kaliumjodidlösung aber sofort einen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid: fällen schwarzes Silbersulfid

$$2\ AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2\ HNO_3.$$

7. Zinngruppe.

Als »Zinngruppe« seien das Blei Pb und Zinn Sn zusammengefasst. Beide Metalle verbinden sich beim Erhitzen mit dem Sauerstoff der Luft zu Oxyden, die bei höherer Hitze nicht wieder in Metalle übergehen, wohl aber durch reducierende Mittel sich leicht zu Metallen reducieren lassen; Blei oxydiert sich schon bei Zimmertemperatur oberflächlich und sieht deshalb gewöhnlich mattgrau aus. Zinn schmilzt bei 228°, Blei bei 325°.

In ihren Verbindungen erscheinen sie zwei- und vierwertig. Ihre Hydroxyde sind schwache Basen; starken Alkalien gegenüber erscheinen sie als Säuren und bilden Metalloxydalkaliverbindungen. Die Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen ist im übrigen gering.

Zinn.

Zinn ist ein silberweisses, sehr dehnbares Metall (vgl. Stanniol). In Salzsäure löst es sich zu Stannochlorid (Zinnchlorür) $SnCl_2$; starke Salpetersäure verwandelt es in weisses, unlösliches Stannioxyhydroxyd (Metazinnsäure) H_2SnO_3.

Digitized by Google

Königswasser löst es zu Stannichlorid $SnCl_4$, das sich aber sofort durch Hydrolyse in Salzsäure und kolloidales Stannihydroxyd $Sn(OH)_4$ umsetzt. Reines Stannichlorid $SnCl_4$ lässt sich durch Überleiten von trockenem Chlor über geschmolzenes Zinn darstellen.

Man löse etwas Stanniol in wenig koncentrierter Salzsäure auf, verdünne und verwende die Lösung zu den Stannoreactionen.

Kali- oder Natronlauge: fällt, in geringer Menge zugesetzt, Stannohydroxyd (Zinnoxydulhydrat), das sich im Überschusse des Alkalis zu Natriumstannit (Zinnoxydulnatron) löst. Wird das ausgefällte Stannohydroxyd in der Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so geht es in schwarzes Stannooxyd SnO über.

$$SnCl_2 + 2\ NaOH = Sn(OH)_2 + 2\ NaCl$$
$$Sn(OH)_2 + 2\ NaOH = 2\ H_2O + Sn(ONa)_2$$
$$Sn(OH)_2 = H_2O + SnO.$$

Natriumstannit geht leicht unter Sauerstoffaufnahme in Natriumstannat Na_2SnO_3 über und wird deshalb als Reduktionsmittel benutzt (vgl. Seite 78).

Ammoniak: fällt weisses Stannohydroxyd aus, vermag es jedoch nicht, im Überschusse zugesetzt, zu lösen.

Merkurichlorid: Merkurichloridlösung wird durch Stannochloridlösung reduciert, vgl. das beim Quecksilber Ausgeführte.

$$2\ HgCl_2 + SnCl_2 = 2\ HgCl + SnCl_4$$
$$2\ HgCl + SnCl_2 = 2\ Hg + SnCl_4.$$

Schwefelwasserstoff: fällt braunes Stannosulfid (Zinnsulfür) SnS. Stannosulfid löst sich in gelbem — also schwefelhaltigen — Ammoniumsulfid beim Stehenlassen, rascher beim Erwärmen auf.

$$SnCl_2 + H_2S = SnS + 2\ HCl$$
$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3.$$

Dabei bildet sich das Ammoniumsalz der im freien Zustande nicht beständigen Thiozinnsäure H_2SnS_3 — einer Säure, die sich von der Zinnsäure H_2SnO_3 dadurch unterscheidet, dass deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. In farblosem Ammoniumsulfid löst sich das Stannosulfid nicht auf, da ein dem Natriumstannit entsprechendes Ammoniumthiostannit nicht beständig ist.

Wird zur Ammoniumthiostannatlösung Salzsäure gesetzt, so wird im ersten Augenblicke Thiozinnsäure $SnS(SH)_2$ in Freiheit gesetzt, die sich aber sofort in Schwefelwasserstoff und gelbes Stannisulfid SnS_2 zersetzt.

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2\ HCl = H_2S + SnS_2 + 2\ NH_4Cl.$$

Zink: fällt metallisches Zinn aus, das sich mit der Zeit (in einigen Stunden) fein krystallinisch als schwammige Masse abscheidet.

$$SnCl_2 + Zn = Sn + ZnCl_2.$$

Digitized by Google

Man tropfe zu Stannochloridlösung Bromwasser, bis die gelbe Farbe eben stehen bleibt. Dadurch entsteht zunächst ein Gemisch von Stannichlorid und Stannibromid, die sich aber sofort mit Wasser hydrolytisch zu Salzsäure und Bromwasserstoffsäure einerseits, anderseits zu kolloïdalem Stannihydroxyd umsetzen.

$$\left.\begin{array}{l} 2\ SnCl_2 + 4\ Br = [SnCl_4] + [SnBr_4] \\ SnCl_4 + 4\ H_2O = Sn(OH)_4 + 4\ HCl \\ SnBr_4 + 4\ H_2O = Sn(OH)_4 + 4\ HBr. \end{array}\right\}$$

Natronlauge: fällt in geringer Menge zu einer Probe dieser Lösung gesetzt die unlösliche Form des Stannihydroxyds; ein Überschuss löst es zu Natriumstannat (Zinnsaurem Natrium, Zinnoxydnatron).

$$Sn(OH)_4 + 2\ NaOH = 3\ H_2O + Sn\begin{array}{l}\diagup ONa \\ = O \\ \diagdown ONa.\end{array}$$

Natriumsulfat etc.: Verschiedene Salzlösungen, namentlich Natriumsulfatlösung, Ammoniumsulfatlösung, ferner Schwefelsäure, zerstören ebenfalls den kolloïdalen Zustand des Stannihydroxyds und fällen es in seiner unlöslichen Modification aus. Auch beim Aufkochen fällt diese aus. Stannichlorid ist also — um es noch einmal zu sagen — als solches in wässeriger Lösung nicht existenzfähig.

Schwefelwasserstoff: fällt gelbes Stannisulfid, das sich in gelbem wie in farblosem Ammoniumsulfid zu Ammoniumthiostannat löst. Aus dieser Lösung wird durch Säuren Stannisulfid wieder gefällt.

$$Sn(OH)_4 + 2\ H_2S = 4\ H_2O + SnS_2$$
$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$
$$(NH_4)_2SnS_3 + 2\ HCl = SnS_2 + H_2S + 2\ NH_4Cl.$$

Stannichloridlösung giebt mit Ammoniumchloridlösung das krystallisationsfähige Ammoniumsalz der Stannichlorwasserstoffsäure.

$$Sn(OH)_4 + 4\ HCl + 2\ NH_4Cl = 4\ H_2O + (NH_4)_2[SnCl_6].$$

Man löse eine Probe dieses schön krystallisierten Salzes in Wasser auf: es löst sich klar; durch Schwefelwasserstoff wird aus der Lösung Stannisulfid gefällt.

Alle festen Zinnverbindungen werden beim Schmelzen mit trockner Soda und Kaliumcyanid zum Metalle reduciert. Man schmelze in einem einseitig geschlossenen Glasröhrchen etwas festes Stannochlorid mit etwa gleichen Teilen Soda und Kaliumcyanid. Am geschlossenen Ende des Röhrchens sieht man ein Tröpfchen geschmolzenen Zinns, das man nach dem Abkühlen durch Zerschlagen des Rohres leicht isolieren kann.

Kolloïdaler Zustand.

Eine Anzahl von Substanzen besitzt die Eigentümlichkeit, in zwei Modifikationen zu bestehen, deren eine wasserlöslich, die andere wasserunlöslich ist.

Digitized by Google

Nähere Untersuchungen haben gezeigt, dass man bei der wasserlöslichen Form nicht von einer reinen Löslichkeit sprechen kann, vielmehr befindet sich in diesen »Lösungen« die Substanz in einer Art Aufschwemmung, etwa wie Gallerte: eine grössere Zahl von Molekeln vereinigt sich zu lockeren, schwammartigen Molekelkomplexen, die die Masse des Lösungsmittels durchsetzen. Die Existenz solcher Molekelkomplexe ist durch Molekelgewichtsbestimmungen sicher nachgewiesen worden, zeigt sich übrigens auch schon in der Eigentümlichkeit der Kolloïde, durch poröse Scheidewände wie Pergamentpapier, thierische Membran nicht zu diffundieren. Das typische Beispiel ist das Stannihydroxyd, dessen Verhalten soeben besprochen wurde. Hierher gehören ferner das Arsentrisulfid As_2S_3, das Kuprisulfid CuS, das Nickelosulfid NiS, die Orthokieselsäure $Si(OH)_4$, das Aluminiumhydroxyd $Al(OH)_3$, das Ferrihydroxyd $Fe(OH)_3$, die Orthomolybdänsäure $Mo(OH)_6$, die Orthowolframsäure $W(OH)_6$. Auch Gold, Silber und, wie neuere Untersuchungen zeigen, wahrscheinlich auch Quecksilber lassen sich in kolloïdale Modifikationen überführen.

Die kolloïdale Form kann durch eine Reihe von Eingriffen in die gewöhnliche Modifikation übergeführt werden, so durch Zusatz von Säuren oder Basen, soweit diese nicht chemisch einwirken (z. B. Essigsäure beim Nickelosulfid; Salzsäure bei Arsentrisulfid) oder durch Zusatz starker Salzlösungen (Natriumsulfat bei Stannihydroxyd, Ammoniumsulfid beim Nickelosulfid) oder durch Erwärmen der kolloïdalen Lösung (Kieselsäure, bei der erst durch völliges Eindampfen der salzsauren Lösung und Erwärmen des Rückstandes auf 125° die kolloïdale Form völlig in die unlösliche übergeführt wird; Aluminiumhydroxyd, Ferrihydroxyd, bei denen ein Aufkochen der Lösung genügt).

Beim Filtrieren und Auswaschen von Fällungen, die die Neigung haben, kolloïdal zu werden, sind besondere Vorsichtsmassregeln nötig, um zu verhindern, dass die abfiltrierte Substanz »durchs Filter laufe«. Man wäscht nicht mit reinem Wasser, sondern mit Lösungen indifferenter Stoffe aus, die das Entstehen kolloïder Lösungen verhindern, z. B. mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, mit heissem Wasser oder mit Salzlösungen flüchtiger Salze, die beim Glühen des Niederschlages durch Verdampfen entfernt werden können. Namentlich für die quantitative Analyse sind solche Fälle von Bedeutung.

Blei.

Blei ist ein grauglänzendes, weiches, dehnbares Metall. Die Mehrzahl seiner Verbindungen leitet sich vom zweiwertigen Blei, nur wenige vom vierwertigen ab. Blei hat nur geringe Neigung, komplexe Jonen zu bilden.

Blei löst sich in Salpetersäure; beim Erhitzen auf Kohle bilden Bleiverbindungen einen gelben Beschlag und ein Metallkorn.

An Bleisauerstoffverbindungen sind zu unterscheiden: die gelbbräunliche Bleiglätte PbO; die rote Mennige Pb_3O_4, die wohl als ein neutrales orthobleisaures Blei von der Formel $Pb\begin{cases} O \\ O \\ O \\ O \end{cases}\begin{matrix} > Pb \\ > Pb \end{matrix}$ aufzufassen ist; und das schwarzbraune Bleidioxyd PbO_2, das auch als Bleisuperoxyd bezeichnet wird.

Man versetze etwas Bleinitratlösung mit wenig

Natronlauge: es fällt weisses Bleihydroxyd aus, das sich im Überschusse des Reagenzes, namentlich beim Erwärmen leicht als Natriumplumbat löst.

$$Pb(NO_3)_2 + 2\ NaOH = Pb(OH)_2 + 2\ NaNO_3$$
$$Pb(OH)_2 + 2\ NaOH = 2\ H_2O + Pb(ONa)_2.$$

Digitized by Google

Ammoniumhydroxyd: fällt Bleihydroxyd, ohne es im Überschusse wieder zu lösen.

Natriumkarbonat: fällt basische Bleikarbonate von wechselnder Zusammensetzung (»Bleiweiss«).

Salzsäure: fällt weisses Bleichlorid; beim Aufkochen der eventuell noch etwas zu verdünnenden Lösung löst es sich und krystallisiert beim Erkalten in langen, glänzenden Nädelchen wieder aus.

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,HCl = PbCl_2 + 2\,HNO_3.$$

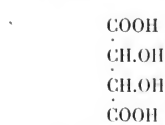
Kaliumjodid: fällt gelbes Bleijodid, das schwerer als Bleichlorid löslich ist. Beim Aufkochen der verdünnten Lösung löst es sich und krystallisiert beim Abkühlen in gelben, glitzernden Blättchen wieder aus; schöner noch krystallisiert es aus Essigsäure.

Schwefelsäure: fällt das in Wasser sehr schwer lösliche, in Alkohol unlösliche Bleisulfat.

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2\,HNO_3.$$

Auf Zusatz von Weinsäure und Ammoniumhydroxyd löst sich der Niederschlag zum Ammoniumsalze der Bleiweinsäure.

$$PbSO_4 + H_2[C_4H_4O_6] + 4\,NH_4OH = 4\,H_2O + (NH_4)_2[C_4H_2PbO_6] + (NH_4)_2SO_4.$$



Weinsäure. Bleiweinsaures Ammonium.

Beim Ansäuern mit Schwefelsäure fällt das Blei aus dieser Lösung wieder als Bleisulfat aus.

Kaliumchromat: fällt gelbes Bleichromat (als Malerfarbe »Chromgelb« genannt), das in Säuren unlöslich ist, sich aber in Alkalien löst.

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2\,KNO_3$$
$$PbCrO_4 + 4\,NaOH = 2\,H_2O + Pb(ONa)_2 + Na_2CrO_4.$$

Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfid fällen schwarzes Bleisulfid, das namentlich, wenn es mit Ammoniumsulfid gefällt ist, leicht etwas kolloïdal bleibt.

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2\,HNO_3.$$

Etwas Bleiacetatlösung des Laboratoriums werde mit etwas frisch bereiteter Natriumsuperoxydlösung versetzt; es fällt dunkelbraunes Bleidioxydhydrat (Bleitetrahydroxyd) $Pb(OH)_4$ aus.

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + Na_2O_2 + 2\,H_2O = Pb(OH)_4 + 2\,Na(C_2H_3O_2).$$

Eine zweite Probe Bleiacetatlösung werde mit Bromwasser versetzt, wobei ebenfalls Bleidioxydhydrat ausfällt.

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2\,Br + 4\,H_2O = Pb(OH)_4 + 2\,H(C_2H_3O_2) + 2\,HBr.$$

Digitized by Google

Natriumplumbatlösung giebt diese Reactionen nicht, weil sie nur sehr wenig Bleiionen, dafür die Jonen $[PbO_2]^{--}$ enthält.

Um aus Bleiverbindungen metallisches Blei zu gewinnen, erhitzt man sie mit Soda und Kohle. Um mit möglichst kleinen Mengen diese Reaction sicher ausführen zu können, breche man von einem Streichhölzchen die Kuppe ab, überstreiche das Holz zu zwei Dritteln mit geschmolzener, krystallisierter Soda (durch Abstreichen eines Sodakrystalls, der durch kurzes Einhalten in eine Flamme oberflächlich zum Schmelzen gebracht ist) und glühe den mit Soda bestrichenen Teil bis zum Verkohlen des Holzes und bis der nach dem Verjagen des Krystallwassers wieder fest gewordene Sodaüberzug eben zu schmelzen beginnt. Dann bringe man an die Spitze ein wenig der auf Blei zu prüfenden Substanz und glühe nochmals im Reduktionsraume der Bunsenbrennerflamme (vgl. Seite 8), bis die trockene Soda vollkommen geschmolzen ist und die Spitze des Kohlestäbchens völlig inkrustiert hat. Dabei sieht man ein etwa entstandenes Metallkügelchen in der Schmelze schwimmen; nach dem Erkalten kann man es mit einiger Vorsicht leicht herauslösen und mit dem Messer auf seine Weichheit — es muss sich leicht zu einer Platte drücken lassen — prüfen, ferner daraufhin, ob es auf Papier gestrichen einen Bleistrich giebt.

Mit einiger Vorsicht gelingt es leicht, das Bleikügelchen in einem Tropfen Salpetersäure zu lösen und in einigen Tröpfchen der Lösung das Blei durch einige Mikroreactionen auch chemisch sicher nachzuweisen. Man versuche es.

Ähnliche Metallkügelchen erhält man aus Zinn-, Silber-, Antimon-, Wismutverbindungen.

Blei wird aus seinen Lösungen durch Metalle mit stärkerer Lösungstension metallisch in feinen Blättchen als »Bleibaum« ausgefällt. Man stelle den Versuch mit einem halben Reagenzglase voll Bleinitratlösung an, in der man einen Zinkstreifen über Nacht stehen lässt.

8. Arsengruppe.

Als »Arsengruppe« seien die Elemente Arsen As, Antimon Sb, Wismut Bi zusammengefasst. Ausserdem gehören in diese Gruppe noch die in ihren wichtigsten Verbindungen schon besprochenen Elemente Stickstoff und Phosphor. In dieser Fünfergruppe von Elementen zeigen sich zahlreiche Gesetzmässigkeiten, wenn man die Elemente nach den Atomgewichten ordnet. Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut. Je grösser das Atomgewicht ist, desto höher liegt Schmelz- und Siedepunkt. Ausgesprochen metallische Eigenschaften hat das Wismut; die übrigen sind um so deutlicher Nichtmetalle, je kleiner das Atomgewicht ist. Das Wismuthydroxyd ist eine Base; die übrigen Hydroxyde sind Säuren, deren Acidität mit fallendem Atomgewichte wächst. Die Trichloride sind flüssig oder leicht schmelzbar; ihr Siedepunkt steigt im allgemeinen mit

Digitized by Google

steigendem Molekelgewicht. Mit Ausnahme des Wismuts bilden alle Elemente dieser Gruppe Verbindungen mit Wasserstoff, die mit steigendem Atomgewichte des Elementes unbeständiger werden. Arsen-, Antimon- und Wismutverbindungen bilden in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff Sulfide. Sämtliche Elemente dieser Gruppe sind in der einen Reihe von Verbindungen dreiwertig, in einer zweiten fünfwertig.

Arsen.

Arsen bildet schwarze, glänzende Krystalle oder dunkelgraue Stücke, die an der Luft matt werden und sich oberflächlich zu Arsentrioxyd oxydieren. Arsen lässt sich bei Atmosphärendruck nicht schmelzen, sublimiert aber bei Glühhitze. Sein Dampf riecht knoblauchartig. Die wichtigsten Verbindungen sind:

As^{III}		As^{V}	
Arsentrioxyd (Arsenigsäureanhydrid)	As_2O_3	Arsenpentoxyd (Arsensäureanhydrid)	As_2O_5
Arsenige Säure	H_3AsO_3	Arsensäure	H_3AsO_4
Natriumarsenit	Na_3AsO_3	Natriumarsenat	Na_3AsO_4
Arsentrisulfid	As_2S_3	Arsenpentasulfid	As_2S_5
Sulfarsenige Säure	H_3AsS_3	Sulfarsensäure	H_3AsS_4
Arsentrichlorid	$AsCl_3$	Arsenpentachlorid	$AsCl_5$.

Man erhitze ein Stückchen Arsen so gross wie eine Erbse in einem trockenen Reagenzrohre; zuerst sublimiert etwas Arsentrioxyd zu weissem Beschlage; bei särkerem Erhitzen, wobei das Glas erweicht, beginnt das Arsen zu sublimieren und sich in den kälteren Teilen des Rohres als schwarzer, spiegelnder Beschlag (»Arsenspiegel«) niederzuschlagen. Wenn alles Arsen verdampft ist, unterbreche man den Versuch und zerschlage das Glas nach dem Abkühlen; das aus schwarzen, glänzenden Krystallen bestehende Sublimat lässt sich von den Glasscherben leicht ablösen (Abzug!).

Ein stecknadelknopfgrosses Stück Arsen werde mit der Lötrohrflamme auf Kohleunterlage erhitzt. Verdampfend oxydiert es sich zum Teile zu Arsentrioxyd, das als weisser Rauch fortgeht oder sich auf den kälteren Stellen der Kohle als Beschlag niedersetzt. Dabei zeigt sich der eigentümliche Geruch des Arsendampfes deutlich. Auch dieser Versuch ist unter dem Abzuge anzustellen.

Arsentrioxyd (Arsenik, Arsenigsäureanhydrid) ist ein weisses, krystallinisches Pulver oder — als zweite Modifikation — eine glasartige, amorphe Masse, die beim Aufheben sehr langsam in die krystallinische Modifikation übergeht. Beim Sublimieren scheidet sich Arsentrioxyd in kleinen Octaëdern aus. In Wasser ist es nur wenig und langsam löslich. Unter dem Einflusse von Reduktionsmitteln geht es in Arsen über.

Man sublimiere im einseitig geschlossenen Röhrchen einige Körnchen Arsentrioxyd und betrachte das Sublimat unter dem Mikroskope.

Man erhitze ein kleines Körnchen von Arsentrioxyd oder einer beliebigen Arsenverbindung im einseitig geschlossenen Glasröhrchen mit

Digitized by Google

ein wenig eines Gemisches von gleichviel trockener Soda und Kaliumcyanid. An den kälteren Teilen des Röhrchens bildet sich ein Arsenspiegel. Empfindliche Probe. Bei diesem Versuche wirkt Kaliumcyanid als Reduktionsmittel, indem es unter Sauerstoffaufnahme in Kaliumcyanat übergeht.

Man ziehe ein Stück Glasrohr zu einem etwa 2 mm weiten, etwa 2—3 cm langen Röhrchen, wie Fig. 14 zeigt, aus. In die verschlossene Spitze bringe man ein Körnchen Arsentrioxyd und lege ein Stückchen Holzkohle darüber. Nun halte man das Röhrchen wagerecht in eine Flamme, so dass der Kohlesplitter zunächst ins Glühen kommt, und richte dann, ohne die erhitzte Stelle aus der Flamme zu bringen und dadurch erkalten zu lassen, das Röhrchen etwas auf, so dass das Arsentrioxyd zu verdampfen beginnt. Der Dampf wird durch die glühende Kohle reduciert, und das gebildete Arsen schlägt sich als schwarzer Spiegel an der Übergangsstelle des engen Rohres zum weiten nieder. Empfindliche Probe.

Figur 14.

Man koche eine Messerspitze Arsentrioxyd einige Minuten mit etwa 10 cm^3 Wasser in einem Kölbchen, filtriere die Lösung ab, so dass das Ungelöste möglichst im Kölbchen bleibe, und hebe es zur Darstellung von Arsensäure im Kölbchen auf. Das Filtrat, welches arsenige Säure $As(OH)_3$ gelöst enthält, benutze man zu folgenden Reactionen.

Kalkwasser: fällt weisses Kalciumarsenit.

$$2\ As(OH)_3 + 3\ Ca(OH)_2 = 6\ H_2O + Ca_3(AsO_3)_2.$$

Silbernitrat: fällt zunächst nichts. Wird zu der Mischung vorsichtig mit einem Glasstabe ein Tröpfchen Ammoniak gebracht, so fällt gelbes Silberarsenit aus. Ein Überschuss von Ammoniak ebenso wie von Salpetersäure löst den Niederschlag wieder auf. Unterschiedsreaction gegen Arsenate.

$$As(ONH_4)_3 + 3\ AgNO_3 = As(OAg)_3 + 3\ NH_4NO_3$$
$$As(OAg)_3 + 3\ NH_4NO_3 + 3\ NH_4OH = 3\ H_2O + As(ONH_4)_3 + 3\ [AgNH_3]NO_3.$$

Kuprisulfat: fällt in sehr geringer Menge zugesetzt nichts aus. Wird ein wenig Natronlauge zugegeben, so fällt saures Kuproarsenit als gelbgrüner Niederschlag aus; ist zu viel Kuprisulfat zugesetzt, so sieht der Niederschlag durch beigemengtes Kuprihydroxyd blaugrün aus.

$$As(OH)_3 + CuSO_4 + 2\ NaOH = 2\ H_2O + Cu.H.AsO_3 + Na_2SO_4.$$

Auf Zusatz von mehr Natronlauge löst sich der Niederschlag zu einer blauen Lösung von Kuprinatriumarsenit, die beim Aufkochen rotes Kuprooxyd ausfallen lässt.

$$Cu.H.AsO_3 + NaOH = H_2O + Cu.Na.AsO_3$$
$$2\,Cu.Na.AsO_3 + 2\,NaOH = H_2O + Cu_2O + NaAsO_3 + Na_3AsO_4.$$

Natriummetaarsenit Natriumarsenat.

Digitized by Google

Natriumkarbonat und einige Tropfen Jodlösung: geben ein Verschwinden der Jodfarbe. Unterschiedsreaction gegen Arsenate.

$$H_3AsO_3 + H_2O + 2\,J = H_3AsO_4 + 2\,HJ.$$

Schwefelwasserstoff: färbt die Arsenigsäurelösung gelb, indem sich kolloïdales Arsentrisulfid bildet. Auf Zusatz von Salzsäure wird dieses in die unlösliche Modifikation übergeführt. Das kolloïdale Arsentrisulfid bildet sich nur in Lösungen, die frei von Säuren und Salzen sind. In farblosem Ammoniumsulfid löst sich das Arsentrisulfid zu Ammoniumsulfoarsenit, in gelbem Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfoarsenat.

$$2\,As(OH)_3 + 3\,H_2S = 6\,H_2O + As_2S_3$$
$$As_2S_3 + 3\,(NH_4)_2S = 2\,(NH_4)_3AsS_3$$
$$As_2S_3 + 3\,(NH_4)_2S + 2\,S = 2\,(NH_4)_3AsS_4.$$

Stannochlorid: Zu einer Spur Arsenigsäureanhydrid oder Arsenigsäurelösung bringe man 1 gr festes Stannochlorid und 1—2 cm^3 reiner, koncentrierter Salzsäure. Beim Stehenlassen, schneller bei geringem Erwärmen scheidet sich durch Reduktion entstandenes Arsen fein verteilt aus, das die Lösung bräunt und, bei reichlicher Anwesenheit von Arsen, in Flocken ausfällt. (»Bettendorffs Reaction«).

Den Rest Arsentrioxyd übergiesse man im Kölbchen mit etwa 1—2 cm^3 koncentrierter Salpetersäure, koche auf und dampfe die Lösung unter dem Abzuge in einer Porcellanschale mit kleiner Flamme fast zur Trockene; den Rückstand löse man in etwas Wasser und benutze die Lösung zu den Arsensäurereactionen.

Kalkwasser: in grösserer Menge zugesetzt fällt Kalciumarsenat.

$$2\,H_3AsO_4 + 3\,Ca(OH)_2 = 6\,H_2O + Ca_3(AsO_4)_2.$$

Silbernitrat: fällt zunächst nichts; wird aber die zur Bindung der freien Säuren nötige Menge Ammoniumhydroxyd (nicht mehr!) zugesetzt, so fällt rotbraunes Silberarsenat. Unterschiedsreaction gegen Arsenite. Silberarsenat ist in Salpetersäure und in Ammoniumhydroxydlösung löslich.

$$H_3AsO_4 + 3AgNO_3 + 3\,NH_4OH = 3\,H_2O + Ag_3AsO_4 + 3\,NH_4NO_3.$$

Ammoniummolybdatlösung: in reichlicher Menge zu wenig Arsensäurelösung gesetzt — eine eventuell entstandene weisse Ausscheidung von Molybdänsäure H_2MoO_4 werde durch etwas koncentrierte Salpetersäure in Lösung gebracht — giebt bei schwacher Erwärmung der Mischung eine Gelbfärbung und bald einen gelben Niederschlag vom Ammoniumsalze der komplexen Arsenmolybdänsäure. Diese Reaction entspricht vollkommen der Phosphorsäurefällung mit Ammoniummolybdatlösung.

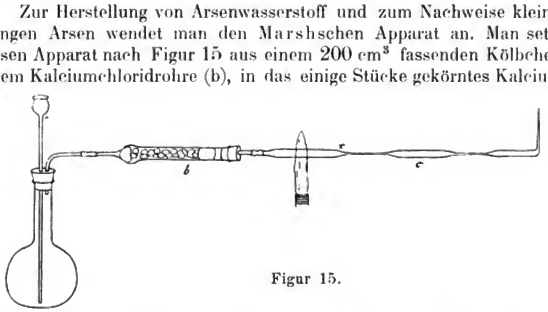
Digitized by Google

Schwefelwasserstoff: fällt zunächst nichts; bei längerem Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas durch die erwärmte Lösung fällt Arsenpentasulfid As_2S_5, während bei längerem Durchleiten durch eine kalte Lösung ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel ausfällt.

Der Niederschlag ist in Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfoarsenat löslich.

$$As_2S_5 + 3\,(NH_4)_2S = 2\,(NH_4)_3AsS_4.$$

Zur Herstellung von Arsenwasserstoff und zum Nachweise kleiner Mengen Arsen wendet man den Marshschen Apparat an. Man setze diesen Apparat nach Figur 15 aus einem 200 cm^3 fassenden Kölbchen, einem Kalciumchloridrohre (b), in das einige Stücke gekörntes Kalcium-



Figur 15.

chlorid zwischen zwei Wattebäuschchen kommen, und dem mit etwas Gummischlauch an das Ausmündungsrohr des Kalciumchloridröhrchens zu befestigenden Zersetzungsrohre zusammen. Letzteres wird aus einem schwerschmelzbaren, aussen 7 mm weiten Glasrohre nach der Zeichnung gefertigt.

In den Kolben kommen 6 je etwa 1 cm lange Stängelchen reinen Zinks, dazu ein wenig verdünnte Schwefelsäure und ein Tropfen Platinchloridlösung. Wenn lebhafte Gasentwicklung im Gange ist und die Zinkstückchen sich mit ausgeschiedenem Platin überzogen haben, giesse man die Flüssigkeit von den Zinkstückchen möglichst ab, giesse neue, etwa 20 %ige Schwefelsäure (verdünnte Schwefelsäure, der etwas koncentrierte Schwefelsäure zugesetzt ist) hinzu und setze den Apparat völlig zusammen. Über die Ausströmungsöffnung des Zersetzungsrohres stülpe man ein Reagenzrohr und prüfe dadurch, dass man es von Zeit zu Zeit fortnimmt und seinen Inhalt an einer Flamme entzündet, ob die Luft aus dem Apparate verdrängt und durch Wasserstoff ersetzt ist. Dann erhitze man das Zersetzungsrohr an einer nicht ausgezogenen Stelle (vgl. Fig. 15) bis zum Glühen, während man die vor und hinter dieser Stelle befindlichen Teile des Rohres durch den Ring des Kochgestells stützt. Auch nach längerer Zeit — im Ernstfalle etwa $^1/_2$ Stunde; hier mögen einige Minuten genügen —

Digitized by Google

darf bei x kein Arsenspiegel im Rohre entstehen, andernfalls wären die Materialien arsenhaltig und müssten durch neue ersetzt werden. Scheidet sich kein Arsenspiegel ab, so kann man zum Versuche schreiten. Man gebe einen Tropfen Arsenigsäurelösung in den Trichter und spüle ihn mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure in den Kolben. Nach einiger Zeit wird sich jetzt hinter der erhitzten Stelle bei x ein Arsenspiegel niederschlagen, dessen Entstehen sich durch die beim Erhitzen vor sich gehende Zersetzung vom Arsenwasserstoffgase erklärt. Wenn der erste Arsenspiegel dunkel genug geworden ist, kann man durch Erhitzen bei c im Zersetzungsrohre einen zweiten Spiegel entstehen lassen. Dann entferne man die Flamme und entzünde das ausströmende Gas. Bald färbt sich die Flamme weisslich und ein weisser Rauch von Arsentrioxyd steigt auf. Wird die Flamme jetzt durch eine trockene, kalte Abdampfschale niedergedrückt, so bildet sich innerhalb des flammbedeckten Teiles an der Schale ein braunschwarzer Arsenfleck. Man stelle in dieser Weise noch einige Arsenflecke auf der Innenseite einiger Abdampfschalen oder Tiegeldeckel her.

Charakteristisch für die Arsenspiegel und Arsenflecke ist die namentlich am Rande deutlich wahrzunehmende Braunfärbung (die ähnlichen Antimonflecke sind tiefsammetschwarz). Ein Fleck werde in einem Tropfen gelbem Ammoniumsulfid gelöst; bei vorsichtigem Abdunsten der Lösung hinterbleibt ein gelber Fleck von Arsensulfiden. Ein zweiter Arsenfleck werde in etwas Natriumhypochloritlösung NaOCl aufgelöst, wobei er sich zu arseniger Säure oxydiert; ein Antimonfleck würde sich nicht lösen.

$$2\,As + 3\,NaOCl + 3\,H_2O = 2\,H_3AsO_3 + 3\,NaCl.$$

Arsenwasserstoffgas ist sehr giftig; man sei deshalb beim Auseinandernehmen des Apparates vorsichtig.

Antimon.

Antimon ist als Element und in seinen Verbindungen dem Arsen sehr ähnlich; es ist schwerer flüchtig als dieses; sein Trihydroxyd steht in seinem Verhalten auf der Grenze zwischen sauer und basisch, während die Antimonsäure ebenso wie die beiden Hydroxylverbindungen des Arsens ausgesprochene Säuren sind. Die Antimonoxyde sind in Wasser unlöslich. Die neutralen Salze werden durch Wasser hydrolytisch gespalten, wobei basische Salze entstehen.

Antimontrisulfid Sb_2S_3 wird mineralisch gefunden als »Grauspiessglanz«. Die Antimonverbindungen haben die den entsprechenden Arsenverbindungen entsprechenden Formeln.

Man erhitze etwas Antimon im einseitig geschlossenen Glasröhrchen. Es schmilzt (bei etwa 430°), lässt sich bei der Hitze des Bunsenbrenners aber nicht sublimieren. Beim Erhitzen mit der Lötrohrflamme auf Kohle giebt Antimon einen weissen Beschlag, der beim Erwärmen flüchtig ist.

Digitized by Google

Man erhitze etwas gepulverten Grauspiessglanz in einem Reagenzglase mit 2 cm^3 koncentrierter Salzsäure. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff löst sich der Grauspiessglanz zum Teile auf. Man filtriere nach dem Erkalten, koche das Filtrat zur Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffes auf und verwende es, nachdem man es vorsichtig tropfenweise mit Wasser verdünnt hat, zu den folgenden Reactionen des dreiwertigen Antimons. Es darf nur so viel Wasser zugesetzt werden, dass die Flüssigkeit noch klar bleibt; sollte eine Trübung schon entstanden sein, so bringe man sie durch einige Tropfen konzentrierter Salzsäure wieder zum Verschwinden.

$$Sb_2S_3 + 6\ HCl = 2\ SbCl_3 + 3\ H_2S.$$

Wasser: fällt weisses, basisches Antimonochlorid.

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2\ HCl.$$

Da das Antimon zahlreiche basische Salze, in denen die Atomgruppe SbO vorkommt, bildet, hat man für diese Gruppe einen besonderen Namen »Antimonyl« gewählt. Demnach wäre die Verbindung SbOCl auch »Antimonylchlorid« zu nennen.

Auf Zusatz von Weinsäure löst sich der Antimonylchloridniederschlag auf.

Natronlauge: fällt, in geringer Menge zugesetzt, antimonige Säure; ein Überschuss löst sie zu Natriummetaantimonit.

$$SbCl_3 + 3\ NaOH = Sb(OH)_3 + 3\ NaCl$$
$$Sb(OH)_3 + NaOH = 2\ H_2O + SbO.ONa.$$

Metaantimonigsaures Natrium.

Zu dieser Lösung von Natriummetaantimonit gebe man etwas ammoniakalische Silbersalzlösung — d. h. Silbernitratlösung, die bis zur Auflösung des zuerst ausgefällten Silberoxydniederschlages mit Ammoniumhydroxydlösung versetzt ist, also eine Lösung von Silberammoniaknitrat. Die zuerst farblose Mischung bräunt sich bald, und es scheidet sich — rascher bei schwachem Erwärmen — schwarzbraunes Silber in Flocken aus.

$$NaSbO_2 + 2\ [AgNH_3]NO_3 + 4\ NaOH = 2\ Ag + Na_3SbO_4 + 2\ NH_4OH + 2\ NaNO_3.$$

Das Natriummetaantimonit ist also in Natriumorthoantimonat übergegangen, wobei es das Silbersalz zu metallischem Silber reduciert hat. Durch diese Reaction unterscheidet man die antimonige Säure von der Antimonsäure.

Schwefelwasserstoff: fällt rotes, flockiges Antimontrisulfid Sb_2S_3, das eine andere Modifikation neben dem schwarzen Grauspiessglanze darstellt. Bei starkem Erhitzen geht die rote Form in die schwarze über.

$$2\ SbCl_3 + 3\ H_2S = Sb_2S_3 + 6\ HCl.$$

Digitized by Google

In frisch dargestelltem, farblosen Ammoniumsulfid ist das Antimontrisulfid zu Ammoniumsulfantimonit, in gelbem Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfantimonat löslich.

$$Sb_2S_3 + 3\,(NH_4)_2S = 2\,(NH_4)_3SbS_3$$
$$Sb_2S_3 + 3\,(NH_4)_2S + 2\,S = 2\,(NH_4)_3SbS_4.$$

Man erwärme etwas gepulvertes Antimon mit wenig koncentrierter Salpetersäure in einer Abdampfschale mit kleiner Flamme und verdampfe unter Blasen mit dem Munde die Salpetersäure fast völlig. Etwas von dem weissen Rückstande, der aus Metaantimonsäure $HSbO_3$ besteht, und den man möglichst von Antimonpartikeln befreit, löse man in wenig verdünnter Salzsäure unter Erwärmen. Die so gebildete Antimonpentachloridlösung verwende man zu folgenden Reactionen des fünfwertigen Antimons.

$$2\,Sb + H_2O + 5\,O = 2\,HSbO_3.$$
Metaantimonsäure.
$$HSbO_3 + 5\,HCl = 3\,H_2O + SbCl_5.$$

Wasser: Zu einigen Tropfen Antimonpentachloridlösung setze man einige Kubikcentimeter Wasser und lasse stehen; nach einiger Zeit scheidet sich weisse Pyroantimonsäure aus.

$$2\,SbCl_5 + 7\,H_2O = H_4Sb_2O_7 + 10\,HCl.$$

Kaliumjodid: Ein Tropfen Antimonpentachloridlösung werde mit etwas Kaliumjodidlösung gemischt und erwärmt; es scheidet sich Jod aus, das man an der braunen Farbe erkennt; beim Durchschütteln der Masse mit etwas Schwefelkohlenstoff löst es sich darin violett. Unterschiedsreaction gegen Antimonitverbindungen.

$$SbCl_5 + 2\,KJ = SbCl_3 + 2\,KCl + 2\,J.$$

Schwefelwasserstoff: fällt aus Antimonpentachloridlösung ein Gemisch von Antimonpentasulfid, Antimontrisulfid und Schwefel.

Ein Tropfen Antimonpentachloridlösung oder Antimontrichloridlösung werde auf ein Platinblech gebracht und ein Zinkstückchen hineingelegt. Sofort bildet sich auf dem Platinbleche ein schwarzer, festhaftender Fleck von Antimon, während Zink in Lösung geht. Nach einiger Zeit entferne man das Zinkstückchen, spüle den Fleck mit Wasser ab und betupfe ihn mit einem Tropfen kalter, koncentrierter Salpetersäure. Er färbt sich weiss, indem er in Antimontrioxyd übergeht. Nach dem Fortspülen der Salpetersäure wird der weisse Fleck mit einem Tropfen ammoniakalischer Silbernitratlösung betupft; er schwärzt sich unter Silberausscheidung, wie oben ausgeführt ist.

Eine Probe der Metaantimonsäure werde mit etwas trockener Soda und Salpeter auf dem Platinbleche geschmolzen; es bildet sich bei dieser Schmelze das saure Natriumpyroantimonat $Na_2H_2Sb_2O_7$, das

Digitized by Google

in Wasser fast ganz unlöslich ist, eines der wenigen in Wasser unlöslichen Natriumsalze. In derselben Weise gehen alle Antimonverbindungen beim Schmelzen mit Soda und Salpeter in diese Verbindung über.

Der Marsch'sche Versuch werde in gleicher Weise wie beim Arsen mit etwas Antimonlösung ausgeführt. Man erhält matt sammetartige, schwarze Flecken im Glasrohre und auf der Porcellanplatte. Letztere geben beim Abrauchen mit etwas Ammoniumsulfid einen roten Fleck von Antimonsulfiden; auch lösen sie sich nicht in Natriumhypochloritlösung, wodurch sie sich von den ähnlichen Arsenflecken unterscheiden.

Wismut.

Wismut ist ein grauweisses Metall mit rötlichem Farbtone. Es ist sehr schwer flüchtig und schmilzt bei 268°. Wismuthydroxyd $Bi(OH)_3$ ist eine schwache Base; saure Eigenschaften fehlen ihm völlig. Wismut tritt in der Mehrzahl seiner Verbindungen dreiwertig auf; vom fünfwertigen Wismut leitet sich nur das Wismutpentoxyd Bi_2O_5 und das entsprechende Metahydrat $HBiO_3$ ab. Wismut löst sich in Salpetersäure zu Wismutnitrat $Bi(NO_3)_3$.

Man löse ein Stückchen Wismut in wenig koncentrierter Salpetersäure unter Erwärmen auf, verdünne die Lösung tropfenweise mit Wasser und giesse oder filtriere ab, ehe eine bleibende Trübung entstanden ist.

Wasser: fällt aus der Lösung basisches Wismutnitrat.

$$Bi(NO_3)_3 + 2\ H_2O = Bi(OH)_2NO_3 + 2\ HNO_3.$$

Enthält die Wismutsalzlösung viel freie Säure, so erfolgt ein Niederschlag erst nach Zusatz von vielem Wasser und nach längerem Stehen. Durch Zusatz von Weinsäure kann das Entstehen dieses Niederschlages — anders als beim Antimon — nicht verhindert werden.

Natronlauge: fällt Wismuthydroxyd, das sich im Überschusse von Natronlauge nicht löst.

$$Bi(NO_3)_3 + 3\ NaOH = Bi(OH)_3 + 3\ NaNO_3.$$

Schwefelwasserstoff: fällt schwarzes Wismuttrisulfid.

$$2\ Bi(NO_3)_3 + 3\ H_2S = Bi_2S_3 + 6\ HNO_3.$$

Natriumstannitlösung: Wird zu einer Wismutnitratlösung Stannochloridlösung und Natronlauge gesetzt, so fällt schwarzes, metallisches Wismut aus.

$$2\ Bi(OH)_3 + 3\ Na_2SnO_2 = 2\ Bi + 3\ H_2O + 3\ Na_2SnO_3.$$

Digitized by Google

Seltenere Säuren.

Im folgenden seien einige seltenere Säuren behandelt, deren Kenntnis für das bisher Besprochene von geringerer Bedeutung ist.

1. Bromwasserstoffsäure HBr und Jodwasserstoffsäure HJ.

Brom- und Jodwasserstoffsäure sind farblose Gase, die sich der Chlorwasserstoffsäure sehr ähnlich verhalten. Alle drei bilden zusammen eine Gruppe. Der Siedepunkt der wasserfreien Säuren steigt mit dem Molekelgewichte; er liegt für Chlorwasserstoff bei — 95°, für Bromwasserstoff bei etwa — 70°, für Jodwasserstoff bei etwa — 30°. Im gleichen Verhältnisse steigt die Löslichkeit in Wasser: eine koncentrierte, wässerige Chlorwasserstoffsäure enthält etwa 40% HCl, eine Bromwasserstoffsäure etwa 50% HBr, eine Jodwasserstofflösung etwa 80% HJ. Mit steigendem Molekelgewichte steigt die Zersetzlichkeit: während Chlorwasserstoffsäurelösung bei Zimmertemperatur kein freies Chlor enthält und im Gaszustande erst bei Temperaturen über 1400 zu dissociieren beginnt, ist wässerige Bromwasserstoffsäure meist gelblich, wässerige Jodwasserstoffsäure stark braun gefärbt, wenn sie auch nur kurze Zeit unter Luftzutritt aufbewahrt worden sind. Die Zersetzung ist namentlich im Lichte stark.

In drei Reagenzgläser werden einige Tropfen Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstofflösung oder deren Kaliumsalzlösungen gegeben; sie werden mit Wasser etwas verdünnt und mit je einigen Tropfen Silbernitratlösung gefällt. Silberchlorid fällt weiss, Silberbromid schwach gelbstichig, Silberjodid hellgelb. Silberchlorid löst sich auf Zusatz von Ammoniak leicht, Silberbromid nur zum kleinen Teile, Silberjodid gar nicht. Man filtriere die letzten zwei Lösungen und säuere alle drei Lösungen mit Salpetersäure an; im ersten Glase fällt alles Silberchlorid wieder aus; aus der zweiten Lösung fällt die geringe Menge gelösten Silberbromids; aus der dritten fällt nichts.

Zu etwas Kaliumbromidlösung gebe man 1 cm^3 Schwefelkohlenstoff und 1 bis 2 Tropfen Chlorwasser; die Lösung färbt sich durch ausgeschiedenes Brom braun; beim Umschütteln löst sich das Brom im Schwefelkohlenstoff und färbt diesen. Ein weiterer Zusatz von Chlorwasser ändert nichts daran: die braune Bromfarbe der Schwefelkohlenstoffschicht bleibt.

$$KBr + Cl = KCl + Br.$$

Digitized by Google

Man stelle denselben Versuch mit Kaliumjodidlösung an; die Schwefelkohlenstoffschicht färbt sich jetzt violett. Auf weiteren Zusatz von Chlorwasser verschwindet die Violettfärbung, weil das zunächst ausgeschiedene Jod durch Chlorwasser zu Jodsäure oxydiert wird.

$$KJ + Cl = KCl + J$$
$$J + 5\ Cl + 3\ H_2O = HJO_3 + 5\ HCl.$$

Hierauf basiert eine elegante Methode, Brom und Jod in der Analyse neben einander nachzuweisen. Man versetze eine verdünnte Lösung, die wenig Kaliumjodid und Kaliumbromid enthält, zunächst mit einem Tropfen Chlorwasser und etwas Schwefelkohlenstoff. Beim Umschütteln nimmt die Schwefelkohlenstoffschicht die violette Jodfarbe an, während alles Brom noch gebunden bleibt, da es schwerer als Jod aus seinen Salzen frei gemacht wird. Alsdann gebe man mehr Chlorwasser hinzu, bis beim Umschütteln die violette Jodfarbe verschwunden ist; erst jetzt scheidet sich freies Brom ab und färbt die Schwefelkohlenstoffschicht braun.

Auch durch gelinde Oxydationsmittel wie salpetrige Säure HNO_2 wird nur Jod, nicht aber Brom, frei gemacht. Man gebe zu etwas Kaliumjodidlösung einige Tropfen rauchender — also salpetrigsäurehaltiger — Salpetersäure. Es scheidet sich Jod aus.

$$HJ + HNO_2 = NO + H_2O + J.$$

2. Cyanwasserstoffsäure HCN.

Die Cyanwasserstoffsäure oder »Blausäure« schliesst sich in ihrem chemischen Verhalten vollkommen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure an und würde der letzteren in vielen Beziehungen anzureihen sein. Wasserfreie Cyanwasserstoffsäure siedet bei 27°; in Wasser löst sie sich in jedem Verhältnisse. Cyanwasserstoffsäure und ihre Salze, soweit sie Cyanionen in wässeriger Lösung abgeben, sind giftig. Cyan hat eine ausserordentliche Neigung, komplexe Verbindungen einzugehen; diese sowie die nicht dissociierten Cyanide (Quecksilbercyanid) sind nicht giftig.

Man löse etwas Kaliumcyanid in Wasser auf und benutze die Lösung zu den folgenden Reactionen; die Kaliumcyanidlösung muss frisch bereitet sein, da sie sich beim Aufbewahren zerlegt.

Einen Tropfen Kaliumcyanidlösung verdünne man mit etwas Wasser, säuere mit wenig Salpetersäure an und gebe zwei Tropfen Silbernitratlösung hinzu; es fällt Silbercyanid aus, das fast dieselben Eigenschaften wie Silberchlorid besitzt. Wie dieses löst es sich in Ammoniak.

$$KCN + AgNO_3 = AgCN + KNO_3.$$

Man versetze einige Tropfen Silbernitratlösung tropfenweise mit Kaliumcyanidlösung. Das zuerst ausfallende Silbercyanid löst sich

Digitized by Google

im Überschusse von Kaliumcyanid zum Kaliumsalze der komplexen Silbercyanwasserstoffsäure.

$$AgCN + KCN = K[Ag(CN)_2].$$

Auf Zusatz von Salpetersäure bildet sich freie Silbercyanwasserstoffsäure, die aber sofort in Cyanwasserstoffsäure und Silbercyanid zerfällt; letzteres scheidet sich in Flocken ab.

Man gebe zu einem Tropfen Kaliumcyanidlösung einige Tropfen Ferrosulfatlösung und etwas Natronlauge und erwärme die Mischung eine Minute lang bis fast zum Kochen. Dann kühle man ab und säuere mit Salzsäure an, worauf ein dicker, flockiger, dunkelblauer Niederschlag von Ferriferrocyanid (»Berlinerblau«) entsteht. Bei Verwendung sehr geringer Mengen von Cyanwasserstoff färbt sich die Lösung beim Ansäuern zunächst grün, und erst nach einiger Zeit scheidet sich der Niederschlag deutlich ab.

Die Erklärung dieser Reaction besteht darin, dass sich zunächst Kaliumferrocyanid bildet; dieses setzt sich beim Ansäuern mit Ferrichlorid, das sich durch Oxydation stets in ausreichender Menge bildet, zu Ferriferrocyanid um.

$$FeSO_4 + 6\ KCN = K_4[Fe(CN)_6] + K_2SO_4$$
$$4\ FeCl_3 + 3\ K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\ KCl.$$

Zu einem Tropfen Kaliumcyanidlösung setze man ein wenig Wasser, einen Tropfen (nicht mehr) Kupfersulfatlösung und etwas Schwefeldioxydlösung. Nach einigem Umschütteln füge man einen Tropfen Natronlauge hinzu, worauf weisses Kuprocyanid flockig ausfällt, das sich beim Umschütteln etwa wie Silberchlorid zusammenballt.

$$2CuSO_4 + 2KCN + 4NaOH + SO_2 = 2CuCN + 2H_2O + 2Na_2SO_4 + K_2SO_4.$$

Man mische einen Tropfen Kaliumcyanidlösung mit einem Tropfen gelben Ammoniumsulfids und dampfe in einer Abdampfschale auf dem Wasserbade zur Trockene. Den Rückstand befeuchte man mit einigen Tropfen Salzsäure und gebe eine Spur Ferrichloridlösung hinzu; die Lösung färbt sich dunkelrot durch Bildung von Ferrisulfocyanid.

$$KCN + S = KSCN$$
$$FeCl_3 + 3\ KSCN = Fe(SCN)_3 + 3\ KCl.$$

3. Fluorwasserstoffsäure HF und Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiF_6.

Fluorwasserstoffsäure ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas, das in Wasser sehr leicht löslich ist. Es ist ausserordentlich aggressiv, so dass beim Arbeiten mit ihm grosse Vorsicht nötig ist. Glas wird durch seine wässerige Lösung wie durch das Gas selbst stark angegriffen und aufgelöst.

In seinen Eigenschaften steht die Fluorwasserstoffsäure den behandelten Halogenwasserstoffsäuren ferner als man nach der Verwandtschaft der Elemente

Digitized by Google

vermuten sollte. Im Gegensatze zu jenen besteht sie aus Doppelmolekeln H_2F_2, die erst bei höherer Temperatur in die einfachen Molekeln zerfallen. Trotz des geringen Atomgewichtes des Fluors löst sie sich im Wasser sehr leicht, fällt also aus der Löslichkeitsreihe der Halogenwasserstoffsäuren heraus. Ihr Silbersalz ist wasserlöslich.

Durch Anlagerung zweier Molekeln Fluorwasserstoffsäure an eine Molekel Siliciumfluorid bildet sich die komplexe Kieselfluorwasserstoffsäure $H_2[SiF_6]$ oder Siliciumfluorwasserstoffsäure.

Man bringe in einem trockenen Reagensglase ein erbsengrosses Stück Paraffin zum Schmelzen und verteile es durch Drehen des erwärmten Glases um seine horizontal gehaltene Achse über seine ganze Innenseite. Nach dem Erkalten des Paraffins kratze man mit einem Drahte einige Stellen blank. Nun gebe man eine Messerspitze Kalciumfluoridpulver und einige Tropfen koncentrierter Schwefelsäure in das Glas und erwärme den Boden ganz schwach, bis eben Aufschäumen beginnt. Nach zehn Minuten spüle man den Inhalt des Rohres mit Wasser unter Mithilfe einer Feder aus, koche das Rohr zweimal mit je 2—3 cm^3 Alkohol aus und spüle es dann zweimal mit je 2—3 cm^3 Äther. Nun blase man mit dem Gebläseschlauche, an den man zweckmässig ein Stück Glasrohr ansetzt, etwas Luft durch das Glas, wodurch es völlig getrocknet wird. Man erkennt jetzt an den angekratzten Stellen die Ätzfiguren und fühlt sie mit einem zugespitzten Drahte deutlich als Vertiefungen.

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HF.$$

Fluorwasserstoffsäure löst beim Erwärmen Kieselsäure (Sand etc.), namentlich wenn etwas Schwefelsäure zugegen ist. Dabei bildet sich Siliciumfluorid, das sich mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure zur unbeständigen, komplexen Kieselfluorwasserstoffsäure $H_2[SiF_6]$ vereinigt.

$$\left.\begin{array}{l} SiO_2 + 4\,HF = 2\,H_2O + SiF_4 \\ SiF_4 + 2\,HF = H_2[SiF_6]. \end{array}\right\}$$

Man erwärme in einem trockenen Reagenzglase etwas Kalciumfluorid, Sand und koncentrierte Schwefelsäure, wobei sich Siliciumfluorid als farbloses rauchendes Gas entwickelt. Nun bringe man, ohne an die Wände des Rohres anzustossen, einen Glasstab mit unten anhängendem Wassertropfen in die Siliciumfluoriddämpfe. Sofort beschlägt sich der Wassertropfen mit einer dicken Kieselsäureschicht und reagiert dann auf Lakmuspapier stark sauer. Er enthält Kieselfluorwasserstoffsäure gelöst, deren Bildung sich so erklärt, dass ein Teil des Siliciumfluorids sich mit Wasser zu Kieselsäure und Fluorwasserstoff umsetzt, und dieser letztere sich mit dem Rest Siliciumfluorid zu Kieselfluorwasserstoffsäure verbindet, die im Wassertropfen gelöst bleibt.

Erstes Stadium (im Reagenzglase): $SiO_2 + 4\,HF \xrightarrow{[H_2SO_4]} 2\,H_2O + SiF_4.$

Zweites Stadium (am Glasstabe):
$$\left.\begin{array}{l} SiF_4 + 2\,H_2O \xrightarrow{[H_2O]} SiO_2 + 4\,HF \\ 2\,HF + SiF_4 = H_2[SiF_6]. \end{array}\right\}$$

Digitized by Google

Diese Reaction stellt man zum Nachweise von Fluor in der Analyse an.

Eine wässerige Kieselfluorwasserstoffsäure fällt aus Baryumchloridlösung weisses Baryumsilikofluorid, das in Wasser sehr schwer löslich ist.

$$H_2[SiF_6] + BaCl_2 = Ba[SiF_6] + 2\ HCl.$$

4. Chlorsäure $HClO_3$.

Chlorsäure ist rein noch nicht dargestellt worden, dagegen ist ihre wässerige Lösung bekannt. Chlorsäure und Chlorate zersetzen sich beim Erwärmen unter Sauerstoffabgabe; mit koncentrierter Schwefelsäure setzen sie sich zu Überchlorsäure $HClO_4$, Chlordioxyd ClO_2 und Wasser um.

Eine Federmesserspitze (nicht mehr) von Kaliumchlorat werde auf Holzkohle mit der Lötrohrflamme unter dem Abzuge oder im Stinkraume erhitzt. Es erfolgt lebhafte Verpuffung unter Feuererscheinung.

Eine Federmesserspitze Kaliumchlorat werde in einem trockenen Reagenzglase mit 2 bis 3 Tropfen koncentrierter Schwefelsäure übergossen. Man klammere das Reagenzglas in schräger Lage in ein Stativ ein. Es entwickelt sich langsam gelbgrünes Chlordioxyd, das beim Erwärmen des oberen Teiles des Reagenzglases mit schwacher Detonation verpufft. Man hüte sich, das Gemisch von Kaliumchlorat und Schwefelsäure selbst zu erwärmen, weil dabei heftige Explosionen eintreten können (Abzug!).

$$3\ HClO_3 = H_2O + 2\ ClO_2 + HClO_4.$$

Kaliumchloratlösung giebt — vorausgesetzt, dass sie frei von Kaliumchlorid ist — mit Silbernitratlösung keinen Niederschlag (vgl. Seite 46). Auf Zusatz von Schwefligsäurelösung fällt Siberchlorid aus, weil jetzt die Chlorsäure zu Chlorwasserstoffsäure reduciert wird.

5. Jodsäure HJO_3.

Jodsäure bildet weisse Krystalle. Freie Jodsäure setzt sich in Lösung mit Jodwasserstoffsäure (oder Jodate und Jodide auf Zusatz von Säure) zu Wasser und Jod um.

Ein Tropfen Kaliumjodidlösung werde mit soviel Chlorwasser tropfenweise versetzt, bis eben die braune Farbe des zuerst ausgeschiedenen Jods verschwindet. Nun werde die Lösung zur Entfernung des überschüssigen Chlors einen Augenblick aufgekocht. Alsdann gebe man zu der so gebildeten Kaliumjodatlösung etwas Kaliumjodidlösung und verdünnte Salzsäure hinzu, worauf unter Braunfärbung eine dicke Ausscheidung von Jod stattfindet.

$$KJ + 5\ Cl + 3\ H_2O = HJO_3 + 5\ HCl.$$
$$HJO_3 + 5\ HJ = 3\ H_2O + 6\ J.$$

Digitized by Google

6. Kieselsäure $Si(OH)_4$.

Das Anhydrid der Kieselsäure SiO_2 kommt in der Natur als Quarz vor; ausserdem bestehen zahlreiche Mineralien aus Kieselsäuresalzen (»Silikaten«). Die Orthokieselsäure H_4SiO_4 fällt aus Alkalisilikatlösungen auf Zusatz starker Säuren zum Teile aus, zum andern Teile bleibt sie wegen ihrer Neigung, eine kolloïdale Form zu bilden, gelöst; beim Versetzen stark verdünnter Alkalisilikatlösungen mit Säure bleibt sie ganz gelöst. Die kolloïdale Form wird erst durch mehrfaches Abdampfen der mit Salzsäure versetzten Lösung und durch Erwärmen des Rückstandes auf 125° ganz in die unlösliche Form übergeführt. Die Silikate sind mit Ausnahme der Alkalisilikate in Wasser unlöslich; Glas besteht aus einem Gemische von Alkalisilikaten mit Kalcium- oder Bleisilikat. In der Phosphorsalzperle geben Silikate, von wenigen Ausnahmen abgesehen, ein »Kieselsäureskelett«, d. h. man sieht in der geschmolzenen Perle das hineingebrachte Stückchen ungelöst, aber entfärbt herumschwimmen.

Man löse ein Stückchen Wasserglas, d. h. ein Gemisch von Natriumpyrosilikaten, z. B. $Na_2Si_4O_9$, in Wasser unter Erwärmen auf. Auf Zusatz von Salzsäure fällt gallertartige Kieselsäure H_4SiO_4 aus. Diese frisch ausgefällte Orthokieselsäure löst sich in Natronlauge namentlich beim Erwärmen leicht auf.

Man bringe ein Splitterchen Wasserglas oder ein Sandkorn in eine wasserklare, geschmolzene Phosphorsalzperle und erhitze weiter: Kieselsäureskelett.

7. Salpetrige Säure HNO_2.

Salpetrige Säure ist rein nicht dargestellt, auch ihre wässerige Lösung kennt man mit Sicherheit noch nicht rein. Dagegen sind einige Salze (»Nitrite«) gut beständig. Die salpetrige Säure ist insofern eine eigentümliche Substanz als sie je nach den Umständen oxydierend oder reducierend wirken kann.

z. B. $2\,HNO_2 + O = H_2O + 2\,NO_2$

$2\,HNO_2 + 2\,H = 2\,H_2O + 2\,NO.$

Man verdünne einen Tropfen Natriumnitritlösung mit einigen Kubikcentimetern Wasser, füge zwei Tropfen Kaliumjodidlösung und einige Tropfen Salzsäure oder Essigsäure hinzu. Es scheidet sich Jod aus und färbt die Lösung braun. Empfindlicher wird die Reaction, wenn man zu der Nitritlösung einige Tropfen Stärkekleisterlösung hinzugesetzt hat, wobei die Lösung sich unter Bildung von Jodstärke tiefblau färbt. Man verwendet diese Reaction, die in grössten Verdünnungen am besten gelingt, unter anderem zur Prüfung von Trinkwasser auf einen Gehalt an Nitriten. Die nötige Stärkelösung stellt man sich dadurch her, dass man ein kleines Körnchen Stärke in einem Reagenzglase mit zwei Kubikcentimetern Wasser tüchtig durchschüttelt und die milchige Mischung aufkocht. Oxydationswirkung der salpetrigen Säure.

$$HNO_2 + HJ = H_2O + NO + J.$$

Digitized by Google

Einige Tropfen Natriumnitritlösung werden mit etwas verdünnter Kaliumpermanganatlösung versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es tritt Entfärbung ein und braunes Stickstoffdioxyd entweicht. Reduktionswirkung der salpetrigen Säure.

$$\left.\begin{array}{l} 2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 3\ H_2O + 5\ O \\ 2\ HNO_2 + O = H_2O + 2\ NO_2. \end{array}\right\}$$

Ein cm^3 Natriumnitritlösung werde mit 1 cm^3 Ammoniumchloridlösung erwärmt: es entweicht ein farbloses Gas, das weder brennt noch das Brennen eines hineingehaltenen Streichholzes ermöglicht; es ist Stickstoff.

$$NaNO_2 + NH_4Cl = 2\ H_2O + 2\ N + NaCl.$$

Ein Tropfen Natriumnitritlösung werde in einem Becherglase mit 40—50 cm^3 Wasser verdünnt und mit etwas Metaphenylendiaminchlorhydrat und einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Die Lösung färbt sich unter Bildung eines organischen Farbstoffes »Bismarckbraun« gelbbraun. Diese sehr empfindliche Reaction wird bei der Wasseruntersuchung angewandt.

Eine Probe Natriumnitritlösung versetze man reichlich mit concentrierter Harnstofflösung, säuere mit verdünnter Schwefelsäure an und lasse einige Minuten stehen. Dabei setzt sich die salpetrige Säure mit Harnstoff zu Wasser, Kohlensäure und Stickstoff um.

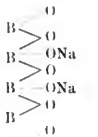
$$CO(NH_2)_2 + 2\ HNO_2 = 4\ N + 3\ H_2O + CO_2.$$

Harnstoff.

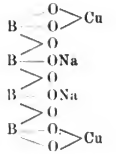
Die Lösung giebt nun keine Reaction mit Kaliumjodidlösung mehr. Dies Verfahren wird in der Analyse zur Entfernung der salpetrigen Säure benutzt.

8. Borsäure H_3BO_3.

Borsäure besteht aus farblosen Krystallblättchen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Die Salze leiten sich von der Tetraborsäure oder Pyroborsäure $H_2B_4O_7$ ab. Das Natriumpyroborat (»Borax«) bildet beim Schmelzen ein Glas, das ähnlich dem Natriummetaphosphat Metalloxyde unter Bildung gefärbter Perlen auflöst.



Borax.



Kuprioxydadditionsproduct.

Man löse etwas Natriumpyroborat in heissem Wasser auf und säuere die filtrierte Lösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure an.

Digitized by Google

Beim Abkühlen krystallisiert Borsäure in kleinen Blättchen reichlich aus. Man filtriere sie ab und wasche sie mit destilliertem Wasser aus.

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5\ H_2O = 4\ B(OH)_3 + Na_2SO_4.$$

Eine kleine Probe dieser Borsäure — oder auch etwas mit Salzsäure angesäuerte Boraxlösung — werde mit Wasser aufgenommen; mit der Lösung werde ein Stückchen Kurcumapapier befeuchtet; es färbt sich braun und bleibt braun auch beim Trocknen im Trockenschranke.

Ein Körnchen Borax werde im Reagenzglase mit etwas Alkohol und etwa doppelt soviel koncentrierter Schwefelsäure versetzt. Die beim Aufkochen der Mischung entweichenden Dämpfe von Borsäureaethylat brennen mit grüner Flamme, die namentlich bei niedrig brennender Flamme deutlich grün leuchtet. Borsäureaethylat ist eine farblose, bei 120° siedende Flüssigkeit. Beim Versuche halte man das Reagenzglas mit dem Reagenzglashalter.

$$B(OH)_3 + 3\ C_2H_5OH \underset{[H_2SO_4]}{=} 3\ H_2O + B(OC_2H_5)_3.$$

Man fertige einige Boraxperlen mit Kuprioxyd, Kobaltoxyd etc. an.

9. Schweflige Säure H_2SO_3.

Schweflige Säure H_2SO_3 ist nur in wässeriger Lösung bekannt; beim Versuche, sie wasserfrei zu gewinnen, zerfällt sie in Wasser und ihr Anhydrid SO_2. Sie ist ein starkes Reduktionsmittel wegen ihrer Neigung, in Schwefelsäure überzugehen und wird als solches in der Chemie viel verwandt. Schwefligsäureanhydrid entsteht beim Verbrennen von Schwefel und von Kiesen und ist das Ausgangsmaterial der Schwefelsäurefabrikation; es lässt sich zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit kondensieren, die bei — 8° siedet. Die koncentrierte, wässerige Lösung ist etwa 9%ig. Die Salze der schwefligen Säure werden Sulfite genannt, ein Name, der seines Gleichklanges mit Sulfid wegen nicht glücklich gewählt ist.

Man verbrenne ein kleines Stückchen Schwefel unter dem Abzuge; während es mit blauer Flamme brennt, entweicht das gebildete Schwefeldioxyd als farbloses Gas von charakteristischem Geruche. Die Darstellung des Schwefeldioxyds aus Schwefelsäure ist bei dieser behandelt worden. Man benutze zu den folgenden Versuchen eine wässerige Lösung von schwefliger Säure.

Man versetze eine Probe davon mit Baryumchloridlösung und etwas Salzsäure, um festzustellen, dass sie frei von Schwefelsäure ist. Ist dies der Fall, so koche man eine neue Probe mit etwas Salpetersäure auf und weise die jetzt gebildete Schwefelsäure mittelst Baryumchlorid nach.

$$H_2SO_3 + O = H_2SO_4.$$

Digitized by Google

Man versetze etwas Ferrichloridlösung mit Schwefligsäurelösung; sie entfärbt sich und lässt auf Zusatz von Natronlauge grünlichweisses Ferrohydroxyd fallen.

$$H_2SO_3 + 2\,FeCl_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HCl + 2\,FeCl_2.$$

Eine Probe Merkurichloridlösung werde reichlich mit Schwefligsäurelösung versetzt. Beim Erwärmen tritt Trübung ein, und nach einiger Zeit fällt Merkurochlorid aus.

$$2\,HgCl_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2\,HgCl + H_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Eine Probe Jodlösung (eine Auflösung von Jod in Kaliumjodidlösung) werde durch Zusatz von schwefliger Säure entfärbt.

$$2\,J + H_2SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Sehr fein gepulvertes Mangandioxyd werde durch Erwärmen mit Schwefligsäurelösung in kurzer Zeit gelöst. Aus dem Filtrate fällt Ammoniumhydroxyd und Ammoniumsulfid Manganosulfid; das Mangan ist als Salz der Dithionsäure in Lösung gegangen.

$$2\,H_2SO_3 + MnO_2 = 2\,H_2O + MnS_2O_6.$$

$$\begin{matrix} SO_2{-}O \\ \vdots \\ SO_2{-}O \end{matrix} > Mn.$$

Man verwendet diese Reaction, um die Haut, die beim Arbeiten mit Kaliumpermanganat unter Abscheidung von Mangantetrahydroxyd $Mn(OH)_4$ gern braun gefärbt wird, zu reinigen: man spült die Hände einfach mit etwas Schwefligsäurelösung und dann mit Wasser ab.

Ein Stückchen festes Natriumsulfit Na_2SO_3 oder Natriumhydrosulfit $NaHSO_3$ werde mit etwas Salzsäure schwach erwärmt; es entweicht Schwefeldioxyd.

Eine kleine Probe Natriumsulfitlösung werde mit einem Stückchen Zink und wenigen Tropfen koncentrierter Salzsäure versetzt; unter reichlicher Schwefelwasserstoffentwicklung scheidet sich Schwefel ab.

$$H_2SO_3 + 6\,H = 3\,H_2O + H_2S$$
$$H_2SO_3 + 2\,H_2S = 3\,H_2O + 3\,S.$$

10. Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$.

Die rein nicht darstellbare Thioschwefelsäure ist in Salzen bekannt. Sie ist als Schwefelsäure aufzufassen, deren eines Hydroxylsauerstoffatom durch ein Schwefelatom ersetzt ist, also als $OH.SO_2.SH$. Das Natriumsalz (Natriumthiosulfat, unterschwefligsaures Natrium) krystallisiert mit 5 Molekeln Krystallwasser in grossen, farblosen Krystallen. Versucht man aus einer Lösung dieses Salzes die Thioschwefelsäure durch Zusatz starker Säuren frei zu machen, so zerfällt die eben entstandene, freie Säure in Schwefel, Schwefeldioxyd und Wasser; in Gegenwart von schwefliger Säure tritt die Zersetzung erst nach einiger Zeit ein.

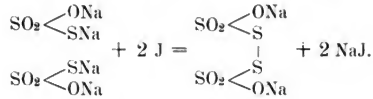
Digitized by Google

Man versetze etwas verdünnte Natriumthiosulfatlösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure; die zuerst klare Mischung trübt sich bald und Schwefeldioxyd entweicht, das am Geruche leicht zu erkennen ist, während sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung feinst verteilten Schwefels trübt.

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S.$$

Verwendet man zu dieser Reaction eine koncentrierte Natriumthiosulfatlösung, so tritt die Zersetzung der Thioschwefelsäure sofort ein.

Eine Probe Natriumthiosulfatlösung werde mit Jodlösung versetzt; die Farbe der Jodlösung verschwindet sofort, während sich Natriumjodid und Tetrathionsaures Natrium bilden. Diese Reaction wird zur titrimetrischen Bestimmung von Jod benutzt.



Digitized by Google

Verbesserungen.

Man trage die im folgenden gegebenen Verbesserungen in das Buch ein oder schneide dies Blatt in Streifen und klebe die Streifen an den betreffenden Stellen des Buches ein.

S. 15, Zeile 9—6 v. u. Von »Abdampfschale liegt« verändere man den Schluss des Absatzes in: »; es löst sich langsam unter schwacher »Gelbfärbung auf. Man werfe ein Stückchen Streichholz (ohne Kuppe) »in ein Reagenzglas zu ein wenig koncentrierter Schwefelsäure; es »tritt Schwarzfärbung unter Zerstörung der organischen Substanz ein.«

S. 18, Zeile 12 v. o. »Aluminium« ist zu streichen.

S. 24, Zeile 12 v. o. Der letzte Satz des Abschnittes laute: »Durch Addition »einer Molekel Wasser an Phosphorpentoxyd ist die Metaphosphorsäure ent- »standen zu denken.«

S. 24, Zeile 15 u. 17 v. o. ist »entsteht« zu streichen.

S. 36, Zeile 1 v. u. Statt »Dimerkurammoniumjodid NH_2JHg_2O« ist zu lesen: »Oxydimerkurammoniumjodid $[OHg_2:NH_2]J$«.

S. 37, Zeile 8 bis 5 v. u. Die Notiz über die Silberammoniaksalze ist zu streichen.

S. 56, Zeile 9 v. o. Statt »Natriumplumbat« ist zu lesen: »Natriumplumbit«.

S. 58, Zeile 4 v. o. Hinter »Salpetersäure« ist zu setzen: »und wenn »nötig nach Zugabe von etwas Salzsäure.«

S. 60, Zeile 2 v. o. Statt »vom« ist zu lesen: », im wesentlichen das«

S. 63, Zeile 1 v. u. Statt »misfarben« ist zu lesen: »missfarben«.

S. 64, Zeile 10 v. o. Vor »angesäuerter« ist einzuschalten: »mit starken Säuren.«

S. 68, Zeile 1 und 2 v. o. Statt »Chromsulfat — — — Chromalaun« ist zu lesen: »Kaliumchromisulfat (Chromalaun)«

S. 69, Zeile 16 v. o. Statt »Salzsäure« ist zu lesen: »Essigsäure.«

S. 69, Zeile 7 v. u. Vor »Salzsäure« ist einzuschalten: »koncentrierter.«

S. 72, Zeile 4 v. o. Die Strukturformel ist zu streichen.

S. 72, Zeile 12 v. o. Statt »tiefblauen« ist zu lesen: »tiefbraunen.«

S. 73, Zeile 6 v. u. laute: »Man verwende zu den folgenden Reak- »tionen eine reine, eisenfreie Manganosalzlösung des Laboratoriums.«

S. 81, Zeile 13, 15, 19 v. o. Statt »sulfocyanid« ist zu lesen: »sulfocyanat.«

Digitized by Google

S. 84, Zeile 1 und 2 v. o. Statt »Amidomerkurinitrat und einem basischen Salze davon« ist zu lesen: »basischem Merkurinitrat und Oxydimerkurammoniumnitrat.«

S. 84, Zeile 4, 5 v. o.

Statt »$Hg\begin{matrix}NH_2\\NO_3\end{matrix} + O\begin{matrix}Hg.NH_2\\Hg.NO_3\end{matrix}$« ist zu lesen:

»$Hg\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix} + \left[O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}NH_2\right]NO_3$.«

S. 84, Zeile 14 v. u. Statt »wahrscheinlich — — Amidomerkurijodid« ist zu lesen: »Oxydimerkurammoniumjodid.«

S. 84, Zeile 12, 13 v. u.

Statt »$\begin{matrix}Hg\begin{matrix}NH_2\\O\end{matrix}\\Hg\begin{matrix}\\J\end{matrix}\end{matrix}$« ist zu lesen: »$\left[O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}NH_2\right]J$«

S. 87, Zeile 17 bis 25 v. o. Die gegebene Erklärung der Reaktion ist zu streichen, da die vorliegenden Verhältnisse noch nicht genügend aufgeklärt sind.

S. 90, Zeile 3 v. o. Hinter »Wasser« ist einzuschalten: »zum grössten Teile.«

S. 90, Zeile 20 v. o. Hinter »in wässeriger Lösung nicht« ist einzuschalten: »oder nur in geringer Menge.«

S. 91, Zeile 3 v. u. Statt »Natriumplumbat« ist zu lesen: »Natriumplumbit.«

S. 93, Zeile 1 v. o. Statt »Natriumplumbat« ist zu lesen: »Natriumplumbit.«

S. 96, unten. Nach der Ammoniummolybdatreaktion ist folgende Reaktion einzuschalten:

»Magnesiumsulfat zu der mit Ammoniumchlorid und Ammonium-
»hydroxyd versetzten Arsensäurelösung gegeben fällt krystall-
»wasserhaltiges Ammoniummagnesiumarsenat $Mg(NH_4)AsO_4$
»Man lasse eine Viertelstunde stehen, filtriere ab und wasche
»den Niederschlag auf dem Filter gut mit Wasser aus. Eine
»Probe des Niederschlages werde mit einem Tropfen neutraler
»Silbernitratlösung befeuchtet; sie färbt sich durch Bildung
»von Silberarsenat rotbraun. Darin liegt ein wichtiger Unter-
»schied gegen den ähnlichen Ammoniummagnesiumphosphat-
»niederschlag.«

S. 106, Zeile 6 v. u. Von »aufgekocht« ist der Schluss des Absatzes zu ändern in: », und dann die gebildete Chlorwasserstoffsäure mit »Natriumhydroxydlösung neutralisiert. Alsdann gebe man zu der so »gebildeten Kaliumjodatlösung etwas Kaliumjodidlösung: die Lösung »bleibt farblos. Säuert man sie jetzt mit verdünnter Salzsäure an, »so färbt sie sich braun und es scheidet sich reichlich Jod aus.

$$\text{»}HJ + 6\,Cl + 3\,H_2O = HJO_3 + 6\,HCl.$$
$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,H_2O + 6\,J.\text{«}$$

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Chem 2008.98
Experimentelle Einfuhrung in die u
Cabot Science
001347444
3 2044 091 914 218